Beiträge zur Kenntnis von Abkömmlingen des Diphensuccinden-(10)-dions-(9,12) und anderen Verbindungen der Diphensuccindan-Reihe.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Hans Werner Stephan
aus Schwientochlowitz (Oberschlesien).

Marburg 1939

R. Friedrich's Universitäts-Buchdruckerei (Inhaber Karl Gleiser) in Marburg.

Als Dissertation angenommen am 23. 7. 1939.
Berichterstatter: Prof. Dr. K. Brand.
Tag der mündlichen Prüfung: 27. 7. 1939.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

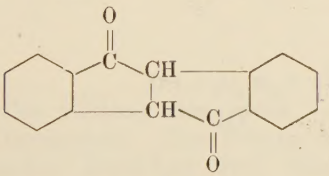
R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Das zuerst von C. L. Reimer[1]) aus 1,2-Diphenylbernsteinsäure hergestellte Diphensuccindan-dion-(9,12) (I), dessen Konstitution später von W. Roser[2]) aufgeklärt wurde, ist farblos. Es war zu erwarten, daß das Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12) (II) farbig sein würde. Die bisher angestellten Versuche zur Herstellung des Diphensuccinden-(10)-dions-(9,12) verliefen ergebnislos, und es konnten nur Abkömmlinge desselben erhalten werden: das Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12)-bis-(4-dimethylamino-anil) (III) und das Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12)-dioxim (IV). Bei der Spaltung dieser Verbindungen, die normalerweise zu dem gesuchten Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12) führen sollte, wurde zwar eine rote, prachtvoll krystallisierende Verbindung erhalten, doch stimmte deren Analyse nicht auf die Formel $C_{16}H_8O_2$, sondern auf die Formel $C_{31}H_{16}O_3$[3]).

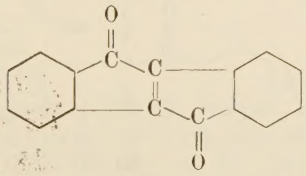
Die rote Verbindung war also, wie auch durch Versuche erhärtet werden konnte, aus zwei Mol Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12) unter Abspaltung von einem Mol Kohlenmonoxyd entstanden.

$$2\ C_{16}H_8O_2 \longrightarrow C_{31}H_{16}O_3 + CO.$$

Die bisherigen Versuche erwecken mithin den Eindruck, daß das Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12) nicht beständig ist und sich gemäß obiger Gleichung in die rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ verwandelt.



I.



II.

Im I. Teil der folgenden Arbeit werden noch einige Abkömmlinge des Diphensuccinden-(10)-dions-(9,12) beschrieben.

Die chemische Struktur der statt des Diphensuccinden-(10)-dions-(9,12) erhaltenen roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ ist noch nicht bekannt. Im II. Teil der Arbeit werden Versuche zur Aufklärung der chemischen Konstitution dieser Verbindung mitgeteilt.

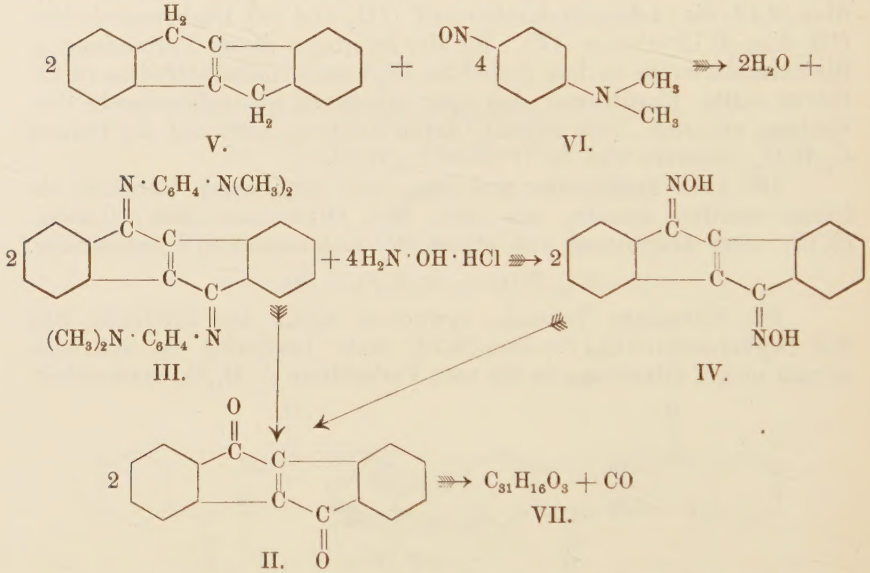
---

1) B. 14, 1802 (1881).
2) A. 247, 152 (1888).
3) K. Brand, W. Gabel u. H. Ott (Gem. mit K. O. Müller und R. Fleischhauer, B. 69, 2504 (1936).

9,12-Di-alkyl- und 9,12-Di-aryl-diphensuccindadiene-(9,11) sind farbig. Um den Einfluß von Diphenylgruppen in 9,12-Stellung auf die Farbe von 9,12-substituierten Diphensuccindadienen-(9,11) kennen zu lernen, wurde das 9,12-Bis-(4-diphenyl)-diphensuccindadien-(9,11) dargestellt, worüber im III. Teil der folgenden Arbeit berichtet wird.

I. Teil.

Bei der Wechselwirkung zwischen Diphensuccinden-(10) (V) und p-Nitroso-dimethylanilin (VI) erhielten K. Brand und K. O. Müller[4]) nach dem Verfahren von P. Ehrlich und F. Sachs[5]) das Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12)-bis-(4-dimethylamino-anil) (III):



Bei der Einwirkung von Hydroxylamin-chlorhydrat auf dieses Anil wurde das Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12)-dioxim[6]) erhalten. Sowohl bei der Spaltung des Dianils mit verd. Salzsäure, als auch bei der Einwirkung von Eisessig und Natriumnitrit auf das Dioxim wurde statt des erwarteten Diphensuccinden-(10)-dions-(9,12) (II) die rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ erhalten (VII).

4) K. Brand u. K. O. Müller, B 55, 601 (1922).

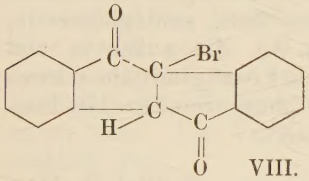
5) P. Ehrlich u. F. Sachs, B. 32, 2341 (1899); s. a. F. Sachs, B. 33, 959 (1900), B. 34, 118 (1901). Vergl. dazu aber die Arbeit von J. Tănăsescu u. J. Nanu, B. 72, 1083 (1939).

6) S. Fußn. 3 u. R. Fleischhauer, Diss. Gießen (1923).

Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen wurde vom 10-Brom-diphensuccindan-dion-(9,12) (VIII), das aus dem Diphensuccindandion-(9,12) (I) bequem erhalten werden kann[3]), ausgegangen. 10-Brom-diphensuccindan-dion-(9,12) sollte beim Behandeln mit Natriumacetat unter Abspaltung von Bromwasserstoff in Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12) übergehen, aber wie schon früher gefunden wurde[3]), entsteht statt des letzteren neben Kohlenmonoxyd die rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$.

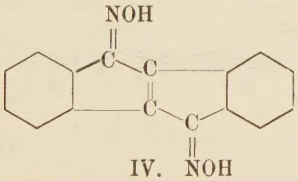
Falls die Auffassung richtig ist, daß die rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ über das Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12) entsteht, so sollte es möglich sein, unter geeigneten Bedingungen das Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12) abzufangen. Das ist tatsächlich der Fall.

Läßt man Hydroxylamin-chlorhydrat auf die siedende alkoholische Lösung von 10-Brom-diphensuccindan-dion-(9,12) in Gegenwart von etwas Salzsäure*) einwirken, so entsteht in guter Ausbeute als Hauptprodukt das schon früher auf dem oben angegebenen Wege[3]) erhaltene Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12)-dioxim (IV).



VIII.

$$+ 2H_2N \cdot OH \cdot HCl \longrightarrow HBr + 2H_2O + 2HCl +$$



IV.

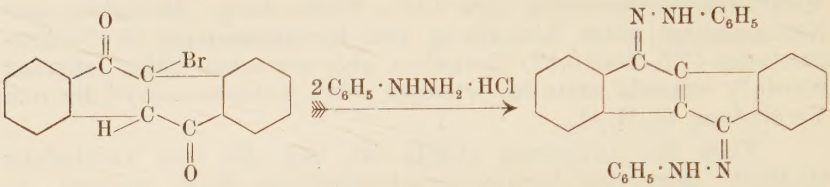
Die Bildung der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ wurde hierbei nicht beobachtet. Das Dioxim krystallisierte in dunkelviolettroten, glänzenden Blättchen vom Schmp. 273—273,5° (u. Z.) und war vollkommen bromfrei.

Das bereits von Roser[2]) beschriebene Diphensuccindan-dion-(9,12)-dioxim ist farblos und soll nach den Angaben von Roser bei 254° schmelzen.

Beim 40-stündigen Stehenlassen der mit salzsaurem Phenylhydrazin und einigen Tropfen Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung von 10-Brom-diphensuccindan-dion-(9,12) schieden sich nach vorsichtigem Abdestillieren der Hauptmenge des Aethanols schwarze, bis rotviolette Kryställchen ab, deren Analyse auf das Diphen-

*) S. Fußn. S. 20.

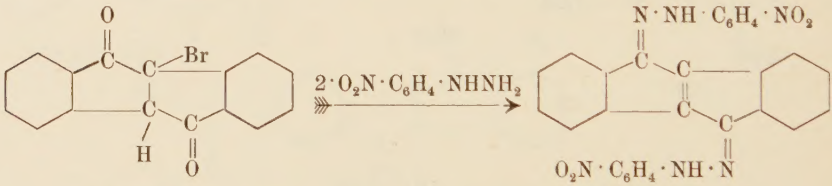
succinden-(10)-dion-(9,12)-bis-(phenylhydrazon) stimmte (IX). Das Bis-phenylhydrazon schmolz nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Toluol bei 242° (u. Z.).



VIII. IX.

Das von W. Roser [2]) dargestellte Diphensuccindan-dion-(9,12)-bis-(phenylhydrazon) soll schöne gelbe Nadeln vom Schmp. 260—270° bilden. Unter „nicht festgestellten Bedingungen" erhielt Roser neben den gelben in geringer Menge auch rote Krystalle.

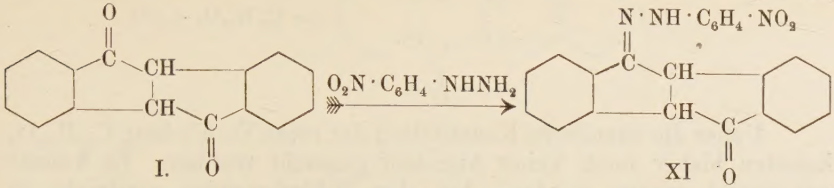
Auch mit 4-Nitro-phenylhydrazin reagierte das 10-Brom-diphensuccindan-dion-(9,12), und zwar wurde die Umsetzung in siedendem Nitrobenzol vorgenommen. Erhalten wurden zarte, seideglänzende, violette Nädelchen vom Schmp. 305,5° (u. Z.), die außer in viel Nitrobenzol in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich waren, und deren Analyse auf das Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12)-bis-(4-nitro-phenylhydrazon) stimmte (X).



VIII. X.

Zum Vergleich wurde die Darstellung des bisher nicht beschriebenen Diphensuccindan-dion-(9,12)-bis-(4-nitro-phenylhydrazons) versucht. Beim Kochen der alkoholischen Lösung von Diphensuccindan-dion-(9,12) mit 4-Nitro-phenylhydrazin, bei Gegenwart von etwas Eisessig, wurde nach dem Abdestillieren eines Teiles des Aethanols neben einer in allen versuchten organischen Flüssigkeiten unlöslichen oder nur unter Zersetzung löslichen Verbindung, die vielleicht das Diphensuccindan-dion-(9,12)-bis-(4-nitro-phenylhydrazon) war, eine Verbindung erhalten, deren Analyse auf das Diphensuccindan-dion-(9,12)-mono-(4-nitro-phenylhydrazon) (XI) stimmte. Dieses Mono-4-nitro-phenylhydrazon krystallisierte aus kochendem Toluol in kleinen gelben Nadeln vom Schmp. 264° (u. Z.).

Die Reaktion zwischen Diphensuccindan-dion-(9,12) und 4-Nitrophenylhydrazin vollzog sich mithin z. T. gemäß folgender Gleichung:



Vor kurzer Zeit wurde von G. Wanag[7]) darauf hingewiesen, daß manche Fünfringketone anormale Phenylhydrazone liefern.

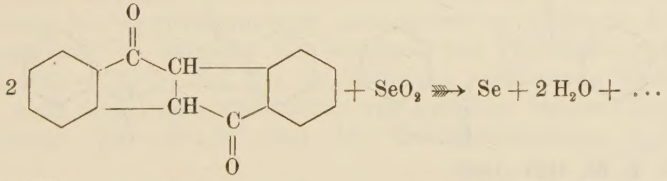
Bei der Einwirkung von 4-Brom-phenylhydrazin auf das 10-Brom-diphensuccindan-dion-(9,12) wurden gelegentlich violettrote Nädelchen erhalten, deren Reinigung aber bisher noch nicht einwandfrei gelang. Außerdem verlief die Reaktion ganz unregelmäßig, doch wurde die Bildung der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ nicht beobachtet.

Aus Diphensuccindan-dion-(9,12) und 4-Brom-phenylhydrazin wurden schöne, leuchtend gelbe Blättchen erhalten, deren Analyse aber weder genau auf die Formel des Mono-4-Brom-phenylhydrazons noch auf die des Di-4-Brom-phenylhydrazons vom Diphensuccindan-dion-(9,12) stimmte, allerdings der Formel des ersteren näher kam. Die Verbindung ist unbeständig und färbt sich allmählich grau.

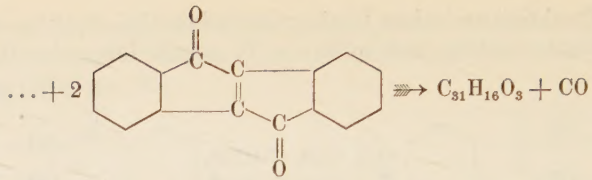
Sowohl Hydrazinhydrat, als auch salzsaures Semicarbazid reagierten zwar mit 10-Brom-diphensuccindan-dion-(9,12), doch konnten bisher hieraus keine definierten Verbindungen erhalten werden.

II. Teil.

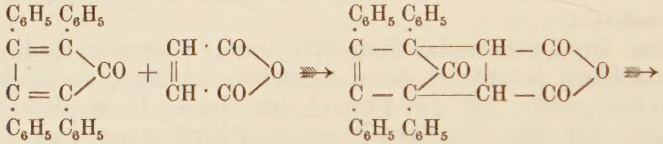
Die rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ vom Schmp. 284°, welche zuerst durch Spaltung von Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12)-bis-(4-dimethylamino-anil) mit Salzsäure und dann aus dem 10-Brom-diphensuccindan-dion-(9,12) durch Abspaltung von Bromwasserstoff mit Natriumacetat erhalten wurde, ist, wie vor kurzem gezeigt wurde, jetzt sehr leicht zugänglich durch Dehydrierung von Diphensuccindan-dion-(9,12) mit Selendioxyd[3]):



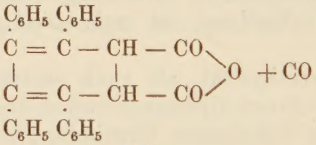
7) B. 72, 973 (1939).



Ueber die chemische Konstitution der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ konnten bisher noch keine Angaben gemacht werden. Es konnte nur soviel gesagt werden, daß ihre Bildungsweise vielleicht in Parallele zu der von W. Dilthey, W. Schommer und O. Trösken[8]) beobachteten Bildung von Tetraphenyl-dihydrophthalsäureanhydrid (XV) aus Endocarbonyl-tetraphenyl-dihydrophthalsäureanhydrid (XIV) gestellt werden kann, welches nach der Diels-Alder'schen[9]) Synthese aus Tetraphenyl-cyclopentadienon (XII) und Maleinsäureanhydrid (XIII) entsteht:

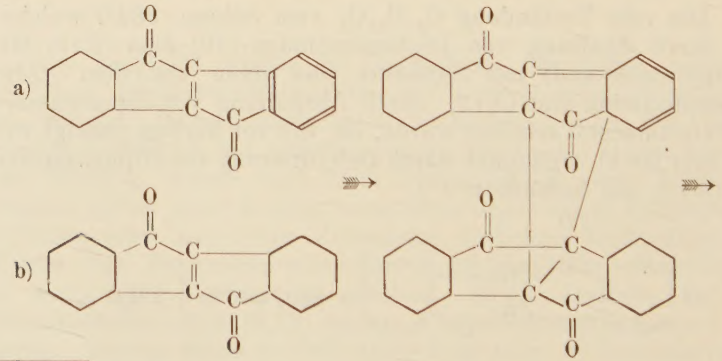


XII. XIII. XIV.

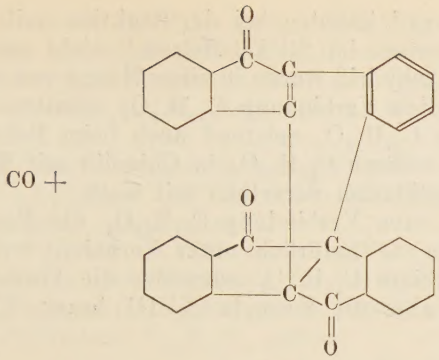


XV.

Legt man diese Reaktion zugrunde, so würde die Bildung der roten Verbinduug folgendermaßen zu formulieren sein:



8) B. 66, 1627 (1933).
9) A. 460, 98 (1928).



XVI.

Das eine (a) der beiden an der Bildung der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ beteiligten Moleküle von Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12) würde die Rolle des von Dilthey und Mitarbeitern angewandten Tetraphenyl-cyclopentadienons (XII) und das andere (b) die Rolle des Maleinsäureanhydrids (XIII) übernehmen.

A) Oxydation der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ mit Chromsäure.

Bereits von H. Ott[10]) wurden Versuche zur Aufklärung der Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ unternommen, doch führte die oxydative Spaltung zu keinen brauchbaren Bruchstücken. Bei Wiederholung der Oxydation der roten Verbindung konnten die Befunde von H. Ott im wesentlichen bestätigt und erweitert werden, ohne daß es aber bisher einwandfrei gelang, zu bekannten Verbindungen zu kommen.

Die Oxydation der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ mit Chromsäure in Eisessig führte zu zwei Verbindungen, denen auf Grund ihrer Analysen und ihres Verhaltens zunächst die Formeln $C_{31}H_{18}O_7$ und $C_{30}H_{18}O_5$ oder $C_{31}H_{18}O_5$ zuerteilt werden können.

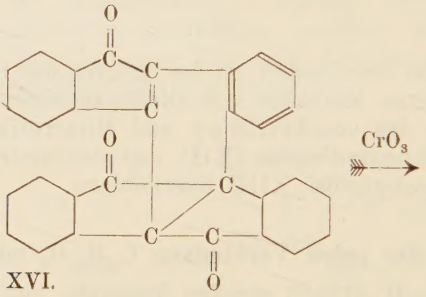
Die Verbindung der Zusammensetzung $C_{31}H_{18}O_7$ bildete farblose Krystalle, die sich in wässriger Sodalösung mit gelber, in wässriger 15-proz. Natronlauge mit orangeroter Farbe lösten und unter Aufschäumen bei 217—218° schmolzen. Die Verbindung ist fraglos eine Carbonsäure. Wurde eine etwas größere Menge der Verbindung im Schwefelsäurebad geschmolzen und längere Zeit bei 220° gehalten, so entstand ein Sublimat von Phthalsäureanhydrid (Schmp. 229—230°), und der im Röhrchen verbliebene Rückstand lieferte nach dem Umkrystallisieren aus Aethanol farblose Krystalle vom Schmp. 251—251,5° und der Zusammensetzung $C_{23}H_{12}O_3$.

10) H. Ott, Diss. Marburg (1937).

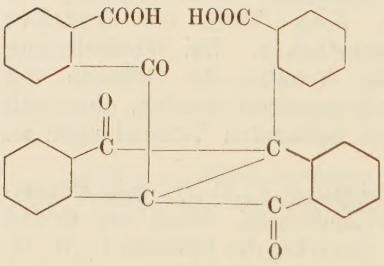
Kohlenmono- und -dioxyd konnten bei der Reaktion (mit Palladiumchlorür bezw. Barytwasser im Stickstoffstrom!) nicht nachgewiesen werden. Phthalsäureanhydrid wurde in einer Menge von etwa einem Viertel der angewandten Verbindung $C_{31}H_{18}O_7$ erhalten.

Die Verbindung $C_{23}H_{12}O_3$ entstand auch beim Behandeln der siedenden Lösung der Säure $C_{31}H_{18}O_7$ in Chinolin mit Naturkupfer C, sowie bei der Destillation derselben mit Kalk.

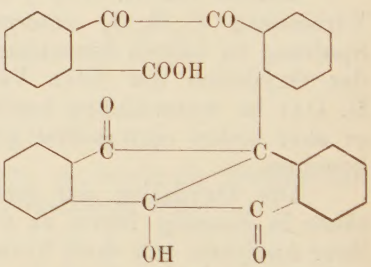
Legt man der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ die Formel (XVI) zugrunde, so könnten — natürlich unter Vorbehalt weiterer Prüfungen — für die Säure $C_{31}H_{18}O_7$ entweder die Formeln (XVII) bezw. (XVIIa), oder aber die Formeln (XVIII) bezw. (XVIIIa) angenommen werden.



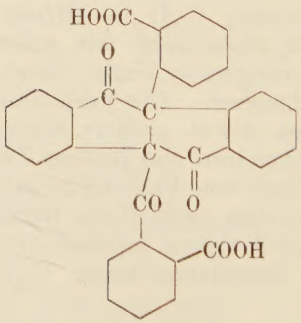
XVI.



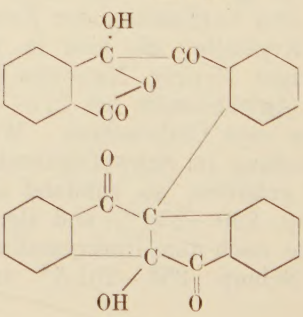
XVII.



XVIII.



XVIIa.



XVIIIa.

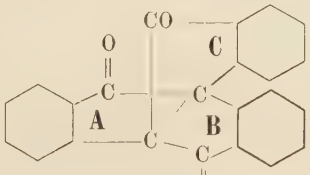
Die Formeln (XVIII) bezw. (XVIIIa), wonach die Säure $C_{31}H_{18}O_7$ ein Abkömmling der Benzil-2-carbonsäure wäre, würden deren Farblosigkeit einerseits und die gelbe bezw. orangerote Farbe ihrer Lösungen in Soda- bezw. Natronlauge andererseits erklären.

Der Verlauf der Oxydation würde bei der Zugrundelegung der Formel (XVI) und (XVIII) bezw. (XVIIIa) dem der Oxydation des Chrysoketons entsprechen[11]).

Beide Formeln (XVII) bezw. (XVIIa) und (XVIII) bezw. (XVIIIa) würden eine Erklärung für die beim Schmelzen der Säure $C_{31}H_{18}O_7$ erfolgende Abspaltung von Phthalsäureanhydrid und Bildung der Verbindung $C_{23}H_{12}O_3$ geben:

$$C_{31}H_{18}O_7 \rightarrow C_8H_4O_3 + H_2O + C_{23}H_{12}O_3.$$

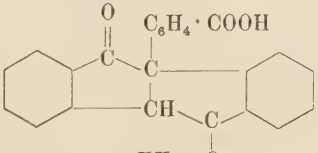
Dieser Verbindung käme dann die Formel (XIX) zu:



XIX.

Durch Alkali, in Gegenwart von Aethanol, wurde die Verbindung $C_{23}H_{12}O_3$ zu einer farblosen Carbonsäure aufgespalten, die bei 224° unter Gasentwicklung schmolz und deren Analyse der Formel $C_{23}H_{14}O_4$ entsprach. Es war somit nur einer der drei fünfgliedrigen Ringe der Verbindung $C_{23}H_{12}O_3$ aufgespalten worden. Eine Entscheidung darüber, welcher der drei Ringe (A, B und C) bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge geöffnet wurde, kann z. Z. noch nicht gefällt werden. Wahrscheinlich dürfte es der Ring B oder C sein. Demnach käme der Carbonsäure $C_{23}H_{14}O_4$ die Struktur eines 10-[2-carboxy-phenyl]-diphensuccindan-dions-(9,12) zu (XX).

Die nähere Untersuchung der Säure ist in die Wege geleitet.



XX.

Die zweite der bei der Oxydation der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ mit Chromsäure erhaltenen Verbindungen zeigte bei der

11) C. Graebe u. F. Hönigsberger, A. 311, 268 (1900).

Analyse die Zusammensetzung $C_{31}H_{18}O_5$ (C = 79,12; H = 3,86) oder $C_{30}H_{18}O_5$ (C = 78,58; H = 4,00). Die Verbindung schmolz bei 334—335° und färbte kochende wässrige Alkali- und Sodalösung gelb, ohne sich indessen in nennenswerter Menge hierbei zu lösen. Dagegen wurde sie von alkoholischer Kalilauge beim Erwärmen schnell mit gelber Farbe aufgenommen.

Mit Hydroxylamin lieferte die bei 334—335° schmelzende Verbindung in Dioxanlösung eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{30}H_{18}O_4 > C = NOH$ oder $C_{29}H_{18}O_4 > C = NOH$ vom Schmp. 316—316,5°.

Mit konz. Schwefelsäure gab die Verbindung $C_{31}H_{18}O_5$ bezw. $C_{30}H_{18}O_5$ eine kirschrote Lösung. Wurde diese 15 Minuten lang auf 145—150° gehalten und dann in kaltes Wasser gegossen, so schieden sich gelbe Flocken aus. Diese lösten sich bis auf einen geringen, nicht näher untersuchten, farblosen Rückstand in Sodalösung mit satter, enzianblauer Farbe. Aus dieser blauen Lösung schieden sich beim Ansäuern mit Salzsäure orangefarbene Flocken ab, die nach dem Umlösen aus Essigester und folgendem, wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol grünlichgelbe, durchwachsene Kryställchen vom Schmp. 321—322° bildeten. Die alkoholische Lösung dieser Krystalle zeigte grünliche Fluoreszenz. Von Ammoniak, Sodalösung und wässrigen Alkalien wurden die Krystalle mit sattblauer Farbe aufgenommen. Nach der Analyse zeigten sie die Zusammensetzung $C_{19}H_{10}O_3$.

Ueber die Struktur der Verbindung $C_{31}H_{18}O_5$ bezw. $C_{30}H_{18}O_5$ und über die aus ihr erhaltenen Abkömmlinge können ebenfalls nur Vermutungen geäußert werden. Vielleicht ist sie auch aus der Verbindung $C_{31}H_{18}O_7$ durch Abspaltung von Kohlendioxyd entstanden. Auch hier sind weitere Untersuchungen im Gange.

B) Aufspaltung der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ mit alkoholischer Kalilauge.

Bei der Aufspaltung der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ mit alkoholischer Kalilauge wurde eine Verbindung erhalten, die zu dem von W. Schlenk und E. Bergmann[12]) beschriebenen 1,2,3-Triphenyl-naphthalin (XXVII) abgebaut werden konnte. Bei Zugrundelegung der Formel (XVI) für die Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ kann der Verlauf der Spaltung dieser Verbindung folgendermaßen wiedergegeben werden.

Bei der Spaltung wurde eine aus Chloroform-Benzol in gelben Täfelchen oder Nädelchen krystallisierende Verbindung vom Schmp.

---

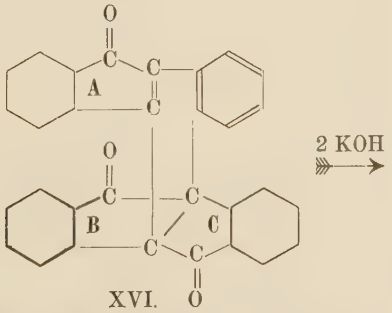
12) W. Schlenk u. E. Bergmann A. 463, 76 ff. (1928) u. E. Bergmann u. O. Zwecker A. 487, 155 ff. (1931).

343—344° erhalten. Ihre Analyse stimmte auf die Formel $C_{31}H_{18}O_5$ oder $C_{31}H_{20}O_5$. Die Verbindung wurde leicht und vollständig von wäßriger Soda-, Alkali- und Ammoniakflüssigkeit aufgenommen und fiel beim Uebersättigen dieser Lösungen mit Salzsäure unverändert wieder aus.

Beim Behandeln mit Methanol und Chlorwasserstoff lieferte die bei 343—344° schmelzende Verbindung einen in orangegelben Stäbchen krystallisierenden Dimethylester der Zusammensetzung $C_{33}H_{24}O_5$ vom Schmp. 216°. Mit Rücksicht auf die geringe Löslichkeit dieses Esters in Jodwasserstoffsäure und seinen hohen Schmelzpunkt mußte die Methoxylgruppenbestimmung in Gegenwart von Phenol durchgeführt werden [13]).

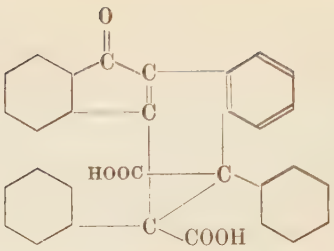
Es besteht nach dem eben Mitgeteilten kein Zweifel darüber, daß die bei 343—344° schmelzende Verbindung eine Dicarbonsäure ist. Da sie farbig ist, dürfte sie durch Oeffnung der beiden fünfgliedrigen Ringe B und C entstanden sein und es kommt für sie eine der beiden Formeln (XXI) und (XXII) in Frage. Da die Analyse der Dicarbonsäure vom Schmp. 343—344° sowohl auf die Formel $C_{31}H_{20}O_5$ als auch auf die Formel $C_{31}H_{18}O_5$ stimmte, so könnte für sie auch noch die Formel (XXIII) in Betracht gezogen werden. Allerdings müßte dann eine während der Alkalispaltung erfolgende Dehydrierung der primär entstehenden Verbindung (XXII) angenommen werden. Da aber die Analyse des Dimethylesters der Dicarbonsäure vom Schmp. 216° eindeutig nur auf die Formel $C_{33}H_{24}O_5$ stimmte, so dürfte die Dicarbonsäure vom Schmp. 343—344° einer der beiden Formeln (XXI) und (XXII) entsprechen. Eine endgültige Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln kann z. Z. noch nicht getroffen werden.

Wurde die gelbe Dicarbonsäure $C_{31}H_{20}O_5$ mit Eisessig-Chromsäure oxydiert, so ging sie in eine farblose, in wässriger Soda- und Alkalilösung unlösliche Verbindung von der Zusammensetzung $C_{31}H_{18}O_7$ (?) über, über deren chemische Natur noch keine Angaben gemacht werden können.

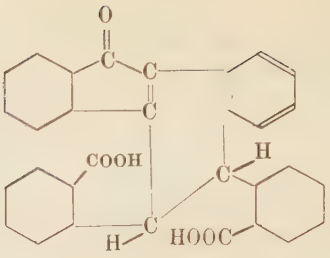


XVI.

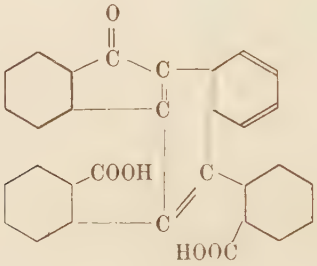
13) F. Weishut, Monatsh. Chem. 33, 1165 (1912).



XXI.



XXII.



XXIII.

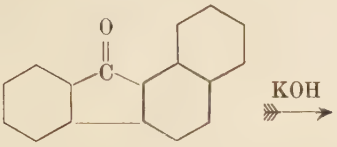
Neben der gelben Dicarbonsäure $C_{31}H_{20}O_5$ entstand bei der Behandlung der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ mit alkoholischer Kalilauge noch eine aus Eisessig in roten Blättchen vom Schmp. 312—313,5° krystallisierende Verbindung, deren Analyse auf die Formel $C_{31}H_{18}O_4$ stimmte. Sie war in wässriger Soda- und Alkalilösung nur unvollkommen löslich und hinterließ beim Behandeln mit Naturkupfer C in Chinolin neben einer noch nicht näher untersuchten Verbindung, die zwischen 335—355° sehr unscharf unter Zersetzung schmolz, die rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ vom Schmp. 284°.

Ob es sich hier um eine aus einem Mol der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ (XVI) und einem Mol der Dicarbonsäure $C_{31}H_{20}O_5$ (XXI) oder (XXII) bestehende Molekularverbindung handelt, kann z. Z. noch nicht mit Bestimmtheit gesagt werden. Die Analyse der Verbindung und deren Verhalten würde eine solche Annahme als berechtigt erscheinen lassen.

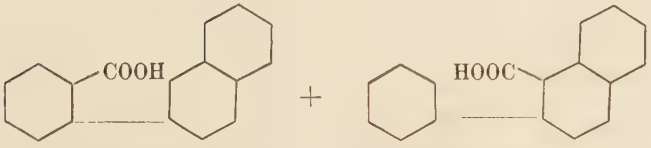
Beim Erhitzen in Chinolin mit Naturkupfer C verlor die gelbe Dicarbonsäure $C_{31}H_{20}O_5$ zwei CO_2-Gruppen und zwei Wasserstoffatome. Es entstand eine aus Essigester-Methanol in seideglänzenden, orangefarbenen Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmp. 247,5—248,5° und der Zusammensetzung $C_{29}H_{18}O$.

Die Verbindung ist das noch nicht beschriebene 5,6-Bis-(phenyl)-chrysofluorenon von der Formel (XXIV). Von schmelzendem Kalium-

hydroxyd wurde das 5,6-Bis-(phenyl)-chrysofluorenon — ähnlich wie das Chrysofluorenon selbst[14]) —



Chrysofluorenon (Chrysoketon)



2-β-Naphthyl-benzoesäure 2-Phenyl-naphthoesäure-(1)

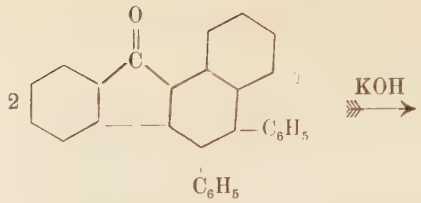
wohl zu einem Gemisch von zwei isomeren farblosen Triphenyl-naphthalin-carbonsäuren $C_{29}H_{20}O_2$ (XXV) und (XXVI), das selbst nach mehrmaligem Umkrystallisieren zwischen 238—243° schmolz, aufgespalten. Von den beiden in Frage kommenden Carbonsäuren ist die der Formel (XXVI) entsprechende 1,2,3-Triphenyl-naphthalin-4-carbonsäure bereits von W. Schlenk und E. Bergmann[12]) beschrieben worden. Sie soll bei 258° schmelzen. Da die Analyse der bei der Alkalischmelze entstandenen Carbonsäure vom Schmp. 238—243° auf die Formel $C_{29}H_{20}O_2$ stimmte, lag mithin ein Gemisch der beiden Säuren (XXV) und (XXVI) vor.

In Uebereinstimmung mit dieser Analyse ging das Säuregemisch beim Erhitzen mit Naturkupfer C und Chinolin in einen Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{28}H_{20}$ und dem Schmelzpunkt 152—153,5° über, der sich als identisch mit dem von W. Schlenk und E. Bergmann[12]) beschriebenen 1,2,3-Triphenyl-naphthalin (XXVII) erwies.

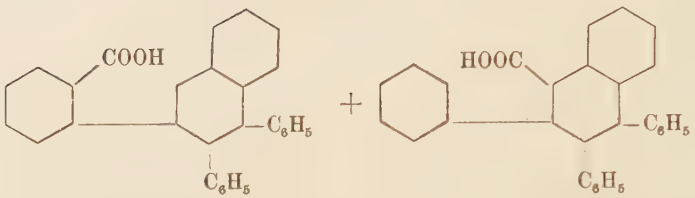
Zum Vergleich wurde das 1,2,3-Triphenyl-naphthalin aus Tolan (XXVIII) über dessen Lithiumadditionsverbindung nach den Angaben der beiden genannten Autoren bereitet und aus Petroleumbenzin (Sdp. 50—60°) in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 153—154° erhalten. Der Mischschmelzpunkt dieses 1,2,3-Triphenyl-naphthalins, mit dem beim Abbau der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ erhaltenen 1,2,3-Triphenyl-naphthalin, lag bei 152,5—154°.

---

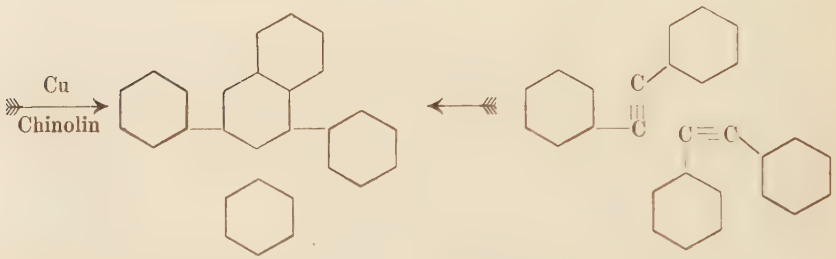
14) s. Beilstein, Hdbch. d. org. Chem. (IV. Aufl.) Bd. VII, S. 520 (1925) (Bezifferung des Chrysofluorenons s. P. Baumgarten u. J. Olshagen B. 64, 929 (1931).



XXIV.



XXV. XXVI.



XXVII. XXVIII.

III. Teil.

9,12-Bis-phenyl-[15]) und 9,12-Bis-(2-naphthyl)-diphensuccindadien-(9,11)[16]) sehen braun aus, und die Farben beider Verbindungen weichen nicht nennenswert voneinander ab. Es war von Interesse festzustellen, welche Farbe das 9,12-Bis-(4-diphenyl)-diphensuccindadien-(9,11) besitzt.

Zur Bereitung des für die folgenden Versuche erforderlichen 4-Jod-diphenyls wurde Diphenyl nach den Angaben von G. Friebel und B. Rassow[17]) in Eisessig mit einem Gemisch aus rauchender Salpetersäure und Eisessig in 4-Nitro-diphenyl übergeführt und dieses mit Natriumsulfhydrat[18]) zum 4-Amino-diphenyl reduziert.

15) K. Brand, B. 45, 3071 (1912).
16) K. Brand und K. Trebing, B. 56, 2545 (1923).
17) J. pr. Ch. (2) 63, 448 (1901).
18) K. Brand, J. pr. Ch. (2) 74, 449 (1906).

Das 4-Amino-diphenyl wurde hierbei schnell und in guter Ausbeute erhalten und lieferte sofort ein für die Ueberführung in 4-Jod-diphenyl genügend reines salzsaures 4-Amino-diphenyl. Letzteres wurde in üblicher Weise[19]) über die Diazoniumverbindung in 4-Jod-diphenyl verwandelt, welches durch Vakuumdestillation gereinigt wurde.

$$4\,C_6H_5\cdot C_6H_5 \xrightarrow{4\,HNO_3} 4\,H_2O + 4\,C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \xrightarrow[H_2O]{6\,NaSH}$$

$$3\,Na_2S_2O_3 + 4\,C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot NH_2 \xrightarrow[4\,HNO_2]{4\,HCl} 8\,H_2O + 4\,C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot N_2Cl \xrightarrow{4\,KJ}$$

$$4\,KCl + 4\,N_2 + 4\,C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot J.$$

Mit aktiviertem Magnesium reagierte das 4-Jod-diphenyl in aetherischer Lösung der Hauptmenge nach normal, in geringer Menge entstand aber wohl auch schon hierbei etwas Quater-phenyl. Die aetherische, mit etwas Benzol verdünnte Lösung von 4-Diphenyl-magnesiumjodid (XXIX) wurde in kleinen Anteilen mit der benzolischen Lösung einer entsprechenden Menge Diphensuccindandion-(9,12) (I) versetzt, und die Mischung 5 Stunden auf dem Wasserbad im Sieden gehalten. Die Reaktionsflüssigkeit lieferte nach dem Zerlegen mit Eis und Ammoniumchlorid neben Quaterphenyl vom Schmp. 312—313°[20]) und anderen, nicht untersuchten Reaktionsprodukten das 9,12-Bis-(4-diphenyl)-diphensuccindan-diol-(9,12) (XXX) vom Schmp. 249—250°. Das schwach gelbliche Diol spaltet außerordentlich leicht — z. B. schon beim unvorsichtigen Aufarbeiten — Wasser ab, und beim Lösen in heißem Eisessig nahm die Flüssigkeit infolge bereits einsetzender Bildung von 9,12-Bis-(4-diphenyl)-diphensuccindadien-(9,11) (XXXI) braune Farbe an. Zur vollständigen Ueberführung des Diols in das 9,12-Bis-(4-diphenyl)-diphensuccindadien-(9,11) (XXXI) wurde die Eisessiglösung des Diols mit Ameisensäure versetzt und 3—5 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

9,12-Bis-(4-diphenyl)-diphensuccindadien-(9,11) (XXXI) bildet braune, bronzeglänzende Nädelchen vom Schmp. 367—368°, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln ungemein schwer löslich sind und aus siedendem Brombenzol umkrystallisiert werden mußten. Die Farben der festen Verbindung und die ihrer Lösung ähneln denen des festen 9,12-Bis-(phenyl)-diphensuccindadien-(9,11) und seiner Lösung.

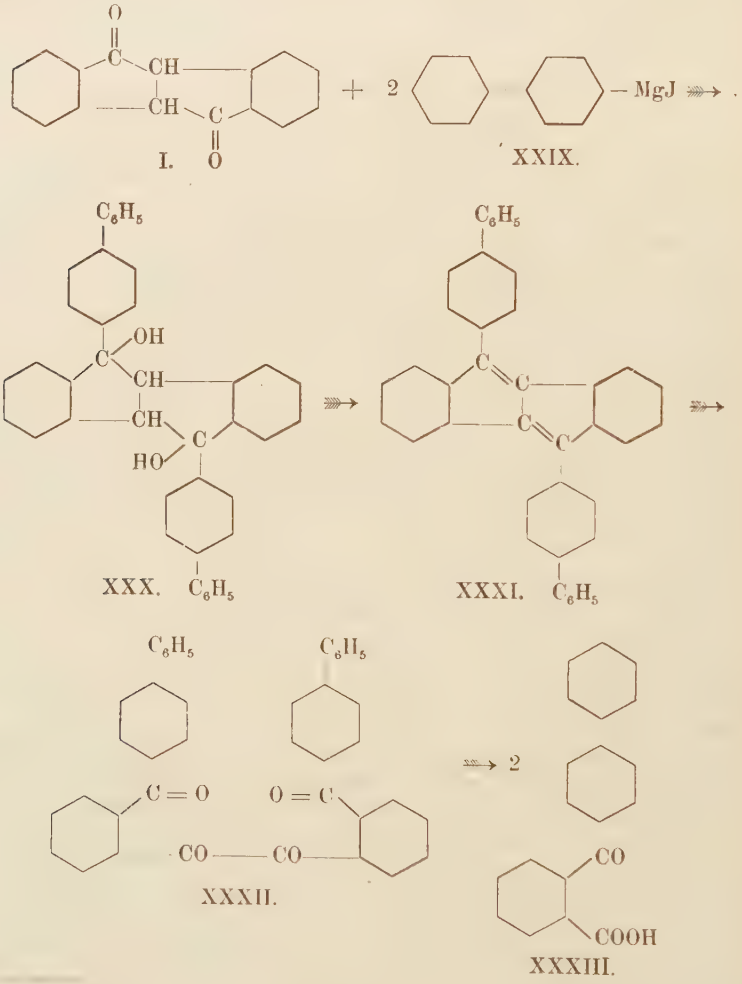
Bei der vorsichtigen, langsamen Oxydation einer Aufschlämmung von feingepulvertem 9,12-Bis-(4-diphenyl)-diphensuccindadien-(9,11)

---

19) W. Schlenk, A. 368, 303 (1909).

20) H. Rupe und M. Iselin, B. 49, 45 (1916); s. a. Beilstein, Hdbch. d. org. Chem. (IV. Aufl.) Bd. V, S. 736 (1922).

(XXXI) in Eisessig mit Chromsäure bei Raumtemperatur entstand das gelbe 2,2′-Bis-(4-phenyl-benzoyl)-benzil (XXXII) vom Schmp. 235°, bei der Oxydation mit Eisessig-Chromsäure in der Hitze die 2-(4-Phenyl-benzoyl)-benzoesäure (XXXIII) vom Schmp. 230—231°, die zuerst von K. Elbs[21]) und später auch von anderen[22]) beschrieben wurde.



21) K. Elbs, J. pr. Ch. (2) 41, 147 (1890).

22) A. Kaiser, A. 257, 95 (1890). R. Scholl u. W. Neovius, B. 44, 1078 (1911).

Versuchsteil.

Die Darstellung von Diphensuccindan-dion-(9,12) und der hierfür nötigen Zwischenprodukte erfolgte nach den von K. Brand und seinen Mitarbeitern[23]) gemachten Angaben. Diesen ist nichts hinzuzufügen, sodaß darauf verwiesen werden kann.

I. Teil.

10-Brom-diphensuccindan-dion-(9,12)[24]).

4,7 g Diphensuccindan-dion-(9,12) wurden in einem Kolben in 120 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Der Kolben war mit einem Rückflußkühler verbunden, der am oberen Ende ein seitliches Abzugsrohr trug, das mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung stand, um den entstehenden Bromwasserstoff abzusaugen. In den Kühler war oben ein Tropftrichter mit langem bis kurz über den Flüssigkeitsspiegel reichendem Abflußrohr eingesetzt, der mit 21 ccm einer Lösung von 5,07 ccm Brom in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff (= 3,18 g Brom) getüllt war. Der Reaktionskolben wurde auf dem Wasserbad im Sieden gehalten und aus nächster Nähe mit einer Liliput-Bogenlampe belichtet. Nun wurde aus dem Tropftrichter die Bromlösung langsam zugesetzt, wobei darauf geachtet wurde, daß die Reaktionsflüssigkeit niemals durch überschüssiges Brom dunkel gefärbt war. Es gelang auf diese Weise das gesamte Brom in 20 bis höchstens 30 Minuten zuzusetzen und die Bromierung restlos durchzuführen[10]). Sie mißlang, wie auch H. Ott[10]) angab, nicht ein einziges Mal. Der Kolbeninhalt wurde sofort noch heiß in einen Erlenmeyerkolben umgefüllt, und der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert. Der ölige, bräunliche Rückstand wurde hierauf mit 100 ccm heißem Methanol übergossen, worin er sich vollkommen löste. Nach dem Erkalten schieden sich farblose Blättchen ab, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Methanol, dem zur Ausschaltung der Alkaliwirkung des Glases eine Spur verd. Salzsäure zugesetzt war, rein vom Schmp. 147° erhalten wurden.

---

23) Literat. s. z. B. bei H. Ott, Diss. Marburg (1937).
24) S. Fußn. 3.

Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12)-dioxim.

3,0 g 10-Brom-diphensuccindan-dion-(9,12) und 2,5 g Hydroxylamin-chlorhydrat wurden in 100 ccm warmem Aethanol unter Zusatz von 1,0 g rauchender Salzsäure*) gelöst. Die Lösung wurde insgesamt 8 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Schon bei beginnender Lösung, ganz besonders aber im Verlaufe des Siedens, trat eine immer intensiver werdende rote Färbung des Kolbeninhaltes auf. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser im Ueberschuß versetzt, und es fielen himbeerrote Flocken aus. Diese wurden abgesaugt und zunächst mit kaltem und darauf mit heißem Wasser ausgewaschen, um überschüssiges Hydroxylamin-chlorhydrat zu entfernen. Nach dem Trocknen wurde zweimal mit je 75 ccm Benzol ausgekocht, um etwa entstandene rote Verbindung von der Formel $C_{31}H_{16}O_3$ und dem Schmp. 284°, die in Benzol leicht löslich ist, zu entfernen. Das ungelöste Dioxim wurde in verdünnter, etwa 40—50° warmer Natronlauge gelöst, von der es vollkommen und mit orangegelber Farbe aufgenommen wurde. Die filtrierte Lösung wurde mit 30-proz. Essigsäure eben angesäuert, worauf das Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12)-dioxim abermals in himbeerroten Flocken ausfiel. Nach gründlichem Auswaschen mit kaltem und heißem Wasser, wurde der Niederschlag getrocknet und aus Eisessig umkrystallisiert. Das Dioxim schmolz hierauf bei 273—273,5°, war bromfrei und zeigte die Beilstein-Probe nicht.

5,069 mg Sbst.: 13,52 mg CO_2; 1,77 mg H_2O
0,0316 g „ : 2,9645 ccm N (23°/748 mm)
0,0276 g „ : 2,5480 ccm N (24°/748 mm)

$C_{16}H_{10}O_2N_2$ Ber.: C = 73,26 H = 3,85 N = 10,69
Gef.: = 72,74 = 3,91 = 10,65
10,44.

Die Verbindung wurde bereits von K. Brand und Mitarbeitern[6]) beschrieben, die einen Schmp. von 272° angaben. Der Unterschied in der Schmelzpunktsangabe kann auf der verschiedenen Art des Erhitzens beruhen.

Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12)-bis-(phenylhydrazon).

Das angewandte Phenylhydrazin wurde durch mehrmalige Destillation unter vermindertem Druck gereinigt, mit der entsprechenden Menge konz. Salzsäure in das salzsaure Salz übergeführt, mit Wasser schnell ausgewaschen und aus Aethanol umkrystallisiert.

*) Der Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wurde gemacht, um eine vorzeitige Abspaltung von Bromwasserstoffsäure und die Bildung der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ zu verhindern.

5,0 g 10-Brom-diphensuccindan-dion-(9,12) wurden in 150 ccm heißem Aethanol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gelöst, nach dem Erkalten mit einer erkalteten Lösung von 4,7 g Phenylhydrazin-chlorhydrat in 100 ccm Aethanol gemischt und die Mischung sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit nahm die farblose Lösung schwach rote und schließlich tief rotbraune Farbe an. Nach 40-stündigem Stehenlassen wurde der Alkohol zum größten Teil vorsichtig auf dem Wasserbad abdestilliert. Die Flüssigkeit schied während des Siedens langsam schwarz- bis rotviolette Kryställchen ab, deren Menge ständig zunahm, wodurch die Flüssigkeit zu stoßen begann. Im Verlaufe des Abdestillierens wurden dreimal die jeweils ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und sofort mit Aethanol nachgewaschen. Der verwandte Waschalkohol wurde stets der übrigen Mutterlauge wieder zugesetzt und diese durch Abdestillieren weiter eingeengt. Die Gesamtausbeute betrug 2,2 g. Der Schmp. der so erhaltenen Substanz lag bei 230—231°. Nach dem Umlösen aus Toluol stieg der Schmp. auf 242° (u. Z.).

5,009 mg Sbst.: 15,00 mg CO_2; 2,15 mg H_2O
0,0308 g „ : 3,724 ccm N (22°/747 mm)
0,0288 g „ : 3,479 ccm N (20°/742 mm)

$C_{28}H_{20}N_4$ Ber.: C = 81,52 H = 4,89 N = 13,59
Gef.: = 81,67 = 4,80 = 13,75
= 13,74.

Einwirkung von 4-Nitro-phenylhydrazin auf Diphensuccindan-dion-(9,12).

Die Mischung der Lösungen von 3,5 g Diphensuccindan-dion-(9,12) in 150 ccm Aethanol und von 4,6 g 4-Nitro-phenylhydrazin in 125 ccm Aethanol wurde am Rückflußkühler 4 Stunden lang auf dem Wasserbad gekocht. Da nach der angegebenen Zeit noch keine Reaktion eingesetzt hatte, wurde die Lösung mit 10 ccm Eisessig versetzt und weitere 2 Stunden im Sieden gehalten. Da auch hiernach noch keine sichtbare und nachweisliche Reaktion festgestellt werden konnte, wurden 140 ccm des Alkohols abdestilliert, und das Gemisch 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Jetzt erfolgte eine Abscheidung eines orangebraunen Niederschlages, der ein kräftiges Stoßen der Flüssigkeit zur Folge hatte. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Aethanol ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute: 3,5 g. Das erhaltene Filtrat wurde durch Abdestillieren um weitere 70 ccm eingeengt und weitere 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Hierbei konnte nochmals 1,0 g des obengenannten farbigen Niederschlages erhalten werden, dessen Schmp. bei 248—249° lag.

Das erhaltene rohe Präparat wurde mit Xylol ausgekocht. Das Filtrat schied kleine gelbe Nadeln aus, die aus Toluol umkrystallisiert bei 264° (u. Z.) schmolzen.

4,935 mg Sbst.: 12,975 mg CO_2; 1,84 mg H_2O
2,64 mg „ : 0,2646 ccm N (23°/759 mm)

$C_{22}H_{15}O_3N_3$ Ber.: C = 71,52 H = 4,10 N = 11,38
Gef.: = 71,71 = 4,17 = 11,51.

Die Hauptmenge des entstandenen Reaktionsproduktes war beim Auskochen mit Xylol nicht in Lösung gegangen. Dieser gelbbraune Rückstand war in den üblichen organischen Lösungsmitteln entweder unlöslich oder wurde beim Lösen in siedendem Nitrobenzol zersetzt, sodaß auf seine Reinigung verzichtet werden mußte.

Auch der Versuch das Diphensuccindan-dion-(9,12) mit 4-Nitrophenylhydrazin in siedendem Nitrobenzol zu kondensieren (s. nächsten Versuch) schlug fehl.

Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12)-bis-(4-nitropenylhydrazon).

Die Mischung der klaren Lösungen von je 1,0 g 10-Bromdiphensuccindan-dion-(9,12) und 1,0 g 4-Nitro-phenylhydrazin in je 6 ccm Nitrobenzol wurde zum Sieden erhitzt. Während des Erhitzens setzte plötzlich eine lebhafte Reaktion ein, worauf der ganze Kolbeninhalt zu einem krystallinen Brei erstarrte. Nach einem Zusatz von 10 ccm Methanol wurde noch einmal erwärmt und dann noch heiß abgesaugt. Der feinkrystalline Rückstand, der aus zarten, violetten, seideglänzenden Nädelchen bestand, wurde mit Methanol ausgewaschen, um überschüssiges 4-Nitro-phenylhydrazin und Nitrobenzol zu entfernen, und hierauf noch einige Male mit Methanol ausgekocht. Die Ausbeute betrug 1,0 g. Der Schmp. wurde zu 305,5° gefunden. Die Verbindung war in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und ließ sich nur aus Nitrobenzol umkrystallisieren, wobei jedoch große Verluste durch Zersetzung auftraten. Nach dem Umlösen aus Nitrobenzol wurde ebenfalls ein Schmp. von 305,5° gemessen. Die Substanz wird nach der angegebenen Darstellung analysen- und schmelzpunktsrein erhalten, sodaß sich ein Umkrystallisieren der Verbindung bei sorgfältiger Darstellung derselben erübrigt.

4,630 mg Sbst.: 11,34 mg CO_2; 1,56 mg H_2O
0,0278 g „ : 4,116 ccm N (22°/747 mm)
0,0326 g „ : 4,8265 ccm N (21°/744 mm)

$C_{28}H_{18}O_4N_6$ Ber.: C = 66,91 H = 3,61 N = 16,74
Gef.: = 66,80 = 3,77 = 16,84
= 16,83.

Einwirkung von 4-Brom-phenylhydrazin auf Diphensuccindan-dion-(9,12).

Die Lösung von 2,34 g Diphensuccindan-dion-(9,12) und 3,74 g 4-Brom-phenylhydrazin in 100 ccm Aethanol wurde auf dem Wasser-

bad unter Rückfluß im Sieden gehalten. Nach 2-stündigem Kochen wurde die Reaktionsflüssigkeit langsam abgekühlt. Es krystallisierten farblose, kleinere und längere Nadeln aus, die sich durch ihre Reaktionen als unverändertes Diphensuccindan-dion-(9,12) erwiesen.

Durch Erwärmen auf dem Wasserbad wurden die ausgeschiedenen Krystalle wieder in Lösung gebracht und nach Zusatz von 10 Tropfen Eisessig 50 ccm Aethanol abdestilliert. Nach nochmaligem einstündigem Sieden am Rückflußkühler wurde der Kolbeninhalt der freiwilligen Abkühlung überlassen, worauf sich kleine, gelbe Krystalle abschieden, deren Menge 3,0 g betrug. Das nach dem Absaugen erhaltene Filtrat wurde nochmals durch Abdestillieren von 30 ccm Aethanol eingeengt und $^3/_4$ Stunden lang gekocht. Nach einer einsetzenden Krystallabscheidung wurde die Reaktion hierauf abgebrochen, die Krystalle nach dem Erkalten der Flüssigkeit abgesaugt und getrocknet. Das Präparat ließ sich aus Aethanol umkrystallisieren, wobei ein weißgefärbter, flockiger Rückstand, der nicht näher untersucht wurde, zurückblieb. Das alkoholische Filtrat schied schönausgebildete, prachtvolle, gelbe Krystalle ab, die abgesaugt und mit Aethanol nachgewaschen wurden. Dieselben schmolzen nach mehrmaligem Umlösen aus Aethanol bei 239° (u. Z.), nachdem sie sich zuvor grau und dann braun gefärbt hatten.

4,805 mg Sbst.: 11,150 mg CO_2; 2,070 mg H_2O
5,039 mg „ : 11,885 mg „ ; 2,17 mg „
3,002 mg „ : 0,15974 ccm N (21,5°/748 mm)

$C_{28}H_{20}N_4Br_2$	Ber.:	C = 58,74	H = 3,52	N = 9,80
$C_{22}H_{15}ON_2Br$		= 65,50	= 3,75	= 6,95
	Gef.:	= 63,29	= 4,82	= 6,07
		= 64,33	= 4,82.	

II. Teil.

Rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ [3]).

Die Lösung von 10,0 g Diphensuccindan-dion-(9,12) in 80 ccm siedendem Eisessig wurde mit 2,5 g Selenigsäureanhydrid versetzt, das rasch in Lösung ging. Die Flüssigkeit verfärbte sich sofort und wurde innerhalb weniger Minuten rot. Nach 3-stündigem Sieden wurden die ausgeschiedenen Krystalle, die ein heftiges Stoßen der Flüssigkeit hervorriefen, abgesaugt, und die Mutterlauge weitere 5 Stunden gekocht, wobei sich erneut eine größere Menge der roten Verbindung von der Formel $C_{31}H_{16}O_3$ abschied, die gleichfalls abfiltriert wurde. Zur Entfernung des vorhandenen Selens wurden die erhaltenen roten Krystalle in Benzol gelöst, hierauf filtriert und nach dem Abdunsten des Benzols aus heißem Essigester umkrystallisiert. Schmp. 284°.

A) Oxydation der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$.

Oxydation mit Chromsäure in Eisessig.

In die heiße Lösung von 17,5 g Chromsäureanhydrid in 200 ccm Eisessig wurden nach und nach 10,0 g feinstgepulverte rote Verbindung in kleinen Gaben eingetragen. Es trat sofort ein lebhaftes Aufsieden ein, das nach einiger Zeit abnahm. Hierauf wurde noch einige Minuten auf dem kochenden Wasserbad erwärmt und nach einer halben Stunde durch eine Glasfilternutsche abgesaugt. Von der roten Verbindung war alles, bis auf einen verschwindend kleinen Rest (Teilchen, die nicht feinstgepulvert waren) verschwunden. Das Filtrat wurde mit Bisulfitlauge von überschüssiger Chromsäure befreit und hierauf mit etwa 1 Liter kalten Wassers verdünnt. Das entstandene Oxydationsprodukt fiel in weißen Flocken aus und wurde nach dem Stehen über Nacht abgesaugt. Der Filterrückstand, der durch anhaftendes Chrom-III-Salz grün gefärbt war, wurde mit Wasser gründlich nachgewaschen und zur Entfernung der Chrom-III-Verbindungen mit heißem Eisessig behandelt. Hierbei ging der größte Teil in Lösung, während ein anderer nicht mehr oder nur sehr schwer aufgenommen wurde. Ungeachtet dessen wurde mit Wasser im Ueberschuß gefällt und das Umfällen in der gleichen Art dreimal wiederholt. Es wurde ein fast farbloser Rückstand erhalten, der nur noch Spuren der Chrom-III-Verbindungen enthielt. Nach dem Trocknen auf Ton betrug seine Menge im Durchschnitt 7,5—8 g.

Das so behandelte Oxydationsprodukt wurde zweimal mit Aethanol ausgekocht, wobei in der Regel $^2/_3$ der angewandten Menge in Lösung gingen, während der Rest als vollkommen farbloses, schneeweißes Pulver zurückblieb.

Das von Alkohol nicht aufgenommene Oxydationsprodukt wurde in siedendem Eisessig gelöst und beim langsamen und vorsichtigen Abdestillieren eines Teiles desselben in Form weißer Nädelchen erhalten, deren Schmp. bei 334—335° lag.

4,830 mg Sbst.: 14,005 mg CO_2; 1,58 mg H_2O

$C_{31}H_{16}O_5$	Ber.:	C = 79,12	H = 3,86
	Gef.:	= 79,08	= 3,66*).

Die bei 334—335° schmelzende Verbindung erteilte kochender wässriger Alkali- oder Sodalösung gelbe Farbe, ohne sich jedoch in merklicher Menge zu lösen. Von heißer alkoholischer Kalilauge wurde sie leicht mit gelber Farbe, von konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe aufgenommen. Die in warmer Schwefelsäure bereitete Lösung schied beim Eingießen in kaltes Wasser gelbe

*) Vergl. auch H. Ott, Diss. Marburg (1937).

Flocken aus, die von Sodalösung, Ammoniak und wässrigem Alkali mit tiefblauer Farbe aufgenommen wurden.

Das beim Auskochen mit Aethanol erhaltene Filtrat setzte nach einigen Tagen Krusten von farblosen Krystallen ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aethanol in Form vollkommen farbloser Krystalle erhalten wurden, die bei 217—218° unter Gasentwicklung schmolzen.

4,798 mg Sbst.: 12,985 mg CO_2; 1,63 mg H_2O
4,891 mg „ : 13,210 mg „ ; 1,69 mg „
4,866 mg „ : 13,135 mg „ ; 1,72 mg „

$C_{31}H_{18}O_7$	Ber.:	C = 74,08	H = 3,61
$C_{31}H_{20}O_7$	„ :	C = 73,79	H = 4,00
	Gef.:	= 73,81	= 3,80
		= 73,66	= 3,87
		= 73,62	= 3,96.

Dieselben werden von Sodalösung mit gelber, von wässrigem Alkali mit roter Farbe aufgenommen.

Abspaltung von Phtalsäureanhydrid aus der Säure $C_{31}H_{18}O_7$.

In einem kleinen U-Rohr wurde 1,0 g der Säure $C_{31}H_{18}O_7$ bis wenige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt. Das U-Rohr trug an dem einen Schenkel ein kurzes Ansatzstück, das mit einer Waschflasche mit konz. Schwefelsäure zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit in Verbindung stand, und durch das Bombenstickstoff eingeleitet wurde. An den anderen Schenkel war ein längeres Glasrohr angeschmolzen, über das ein kleiner Kühlmantel gezogen war. Das U-Rohr selbst tauchte in ein Schwefelsäurebad ein. Nachdem aus der Apparatur die Luft durch Stickstoff verdrängt worden war, wurde das Schwefelsäurebad angeheizt und ein langsamer Stickstoffstrom durchgeleitet (2 Blasen in der Sek.). Als die Temperatur 220° erreicht hatte, schmolz die Substanz unter Aufschäumen zusammen, wobei gleichzeitig farblose Nadeln in den kalten angeschmolzenen Schenkel des U-Rohres sublimierten (0,25 g). Die Schmelze selbst war grünlichgelb gefärbt und bildete nach dem Erkalten eine glasige, durchsichtige Masse (0,75 g). Die Entstehung von Kohlenmonoxyd bezw. -dioxyd konnte mit Hilfe einer am Ende der Apparatur angeschalteten Waschflasche, die in dem einen Fall mit Barytwasser, in dem anderen mit Palladium-II-chlorid-Natriumacetat-Lösung beschickt war, nicht beobachtet werden.

Die obenerwähnte glasige Masse lieferte nach dem Umlösen aus Essigester und mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Aethanol farblose Nädelchen vom Schmp. 251—251,5°.

Der Mischschmelzpunkt mit der Verbindung, die durch Kalkdestillation bezw. beim Behandeln der Säure $C_{31}H_{18}O_7$ mit Naturkupfer C in Chinolin entstanden war, lag bei 251—252°.

Der Verbindung käme somit die Formel $C_{23}H_{12}O_3$ zu. Sie löste sich weder in Soda- noch wässriger Alkalilösung.

Die beim Erhitzen entstandenen farblosen Nadeln schmolzen bei 129—130°. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Phthalsäureanhydrid lag gleichfalls bei 129—130°.

Spaltung der Verbindung $C_{23}H_{12}O_3$ mit alkoholischer Kalilauge.

Eine Anschlämmung von 0,2 g der Verbindung $C_{23}H_{12}O_3$ mit 20 ccm Aethanol wurde mit 10 ccm 10-proz. Kalilauge versetzt und erwärmt. Die Verbindung wurde leicht und schnell mit schwach gelber Farbe aufgenommen. Nach einmaligem kurzem Aufkochen wurde mit 100 ccm kaltem Wasser verdünnt und sofort mit konz. Salzsäure angesäuert. Es schieden sich rein weiße Flocken ab, die von Sodalösung vollständig, ohne Rückstand und ohne Farbe aufgenommen wurden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 50—60°) wurden farblose, derbe Nadeln erhalten, die bei 224° unter Gasentwicklung schmolzen.

Die Verbindung löste sich sehr leicht in Methanol, Aethanol, Essigester, Aceton, Benzol und siedendem Benzin. Die Löslichkeit in kaltem Benzin war sehr gering.

5,263 mg Sbst.: 15,060 mg CO_2; 1,99 mg H_2O

$C_{23}H_{14}O_4$ Ber.: C = 77,94 H = 3,99
Gef.: = 78,04 = 4,23.

Decarboxylierung der bei 217—218° schmelzenden Säure $C_{31}H_{18}O_7$.

1. Destillation der Säure $C_{31}H_{18}O_7$ mit Calciumhydroxyd.

2,0 g der Säure wurden mit 4,0 g Calciumhydroxyd im Mörser gut verrieben und dann im Stickstoffstrom destilliert. Es ging ein rötlich-orange gefärbtes Destillat über, wobei gleichzeitig Dämpfe mit süßlichem, an Schlehen erinnernden Geruch auftraten. Das Destillationsprodukt stellte eine zähe Masse dar, die mit Aethanol aufgenommen wurde. Nach häufigem Umlösen aus Essigester konnten Nädelchen erhalten werden, deren Schmp. bei 252° lag.

4,983 mg Sbst.: 14,965 mg CO_2; 1,69 mg H_2O

$C_{23}H_{19}O_3$ Ber.: C = 82,12 H = 3,60
Gef.: = 81,91 = 3,80.

2 Durch Erhitzen mit Chinolin und Naturkupfer C.

Die heiße Lösung von 0,5 g der Säure in 15 ccm Chinolin wurde mit 0,5 g Naturkupfer C versetzt und 45 Minuten auf dem Babotrichter unter Rückfluß im Sieden gehalten. Hierauf wurde

noch heiß filtriert, Filter und Filterrückstand sorgfältig mit Aether nachgewaschen, mit Wasser verdünnt und dann im Scheidetrichter vorsichtig mit 25-proz. Salzsäure angesäuert. Nach dreimaligem Ausaethern wurde die erhaltene Aetherlösung einige Male mit Wasser gewaschen und hierauf zur Entfernung von unverändertem Ausgangsmaterial mit Sodalösung geschüttelt. Nach nochmaligem Waschen mit Wasser und Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat wurde der Aether abdestilliert. Es hinterblieb ein weißer, schwach gelblich gefärbter Rückstand, dessen Schmp. bei 241—244° lag. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Essigester wurden farblose, kleine Nadeln vom Schmp. 251,5° erhalten.

Ein Mischschmelzpunkt mit der bei der Kalkdestillation erhaltenen Verbindung lag bei 251—252°.

4,912 mg Sbst : 14,745 mg CO_2; 1,66 mg H_2O

$C_{23}H_{12}O_3$ Ber.: C = 82,12 H = 3,60
Gef.: = 81,87 = 3,78.

Einwirkung von Hydroxylamin auf die Verbindung $C_{30}H_{18}O_5$ bezw. $C_{31}H_{18}O_5$.

Die Lösung von 0,5 g Substanz in 80 ccm heißem Dioxan wurde mit einer Lösung von 6,3 g wasserhaltigem Natriumacetat in 20 ccm Wasser und 10 ccm Aethanol versetzt. Es bildete sich eine aus zwei Schichten bestehende Mischung. Nach Zusatz einer Lösung von 3,0 g Hydroxylamin-chlorhydrat in 20 ccm Aethanol und 20 ccm Wasser wurde eine klare Lösung erhalten, die 5 Stunden unter Rückfluß im Sieden gehalten wurde. Das Reaktionsprodukt wurde hierauf durch Zusatz von 200 ccm Wasser gefällt, abgesaugt, mit Wasser gründlich gewaschen und aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert. Es wurden farblose, stickstoffhaltige Kryställchen vom Schmp. 316—316,5° erhalten.

4,882 mg Sbst.: 13,65 mg CO_2; 1,75 mg H_2O
3,021 mg Sbst.: 0,08134 ccm N (22,5°/759 mm)

$C_{30}H_{19}O_5N$ Ber.: C = 76,09 H = 4,05 N = 2,96
$C_{31}H_{19}O_5N$ = 76,68 = 3,95 = 2,89
Gef: = 76,25 = 4,01 = 3,11.

Das Oxim wurde von heißer Natronlauge mit schwach gelber Farbe aufgenommen und fiel beim Ansäuern mit verd. Salzsäure in weißen Flocken wieder aus.

Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf die Verbindung $C_{30}H_{18}O_5$ bezw. $C_{31}H_{18}O_5$.

1,0 g der Verbindung $C_{30}H_{18}O_5$ bezw. $C_{31}H_{18}O_5$ wurde in einem Erlenmeyerkolben von 150 ccm Inhalt mit 50 ccm kalter konz. Schwefelsäure übergossen und im Schwefelsäurebad erwärmt. Das

Bad wurde so angewärmt, daß die Temperatur innerhalb von 5 Minuten auf 145—150° stieg. Die Verbindung war bei 80—100° (Thermometer im Reaktionskolben) vollkommen in Lösung gegangen, wobei die Schwefelsäure langsam gelbe und dann gelbrote Farbe annahm. Die Lösung färbte sich immer stärker rot und nahm zwischen 145—150° kirschrote Färbung an. Nachdem die Temperatur 15 Minuten auf 145—150° gehalten worden war, wurde die heiße Lösung langsam in 100 ccm kaltes Wasser eingegossen. Es schieden sich rein gelbe Flocken ab, die nach Zusatz von weiteren 200 ccm kalten Wassers auf der Nutsche abgesaugt und gut mit Wasser ausgewaschen wurden. Der Nutscheninhalt wurde samt Filter mit Sodalösung ausgekocht, wobei letztere zunächst grüne und dann enzianblaue Farbe annahm. Ungelöst blieb eine kleine Menge einer fast farblosen Substanz, die durch Filtrieren abgetrennt wurde. Das klare, enzianblaue, sodaalkalische Filtrat ließ nach dem vorsichtigen Neutralisieren mit Salzsäure (Kongo als Indikator!) orangerote Flocken fallen. Ein Ueberschuß von konz. Salzsäure ist zu vermeiden, da sich in dieser die Flocken mit rotvioletter Farbe z. T. lösen. Die orangeroten Flocken wurden auf der Nutsche gesammelt, mit Wasser gut nachgewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute: 0,8 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester und anschließendem mehrmaligem Umlösen aus Benzol wurden grünlichgelbe, durchwachsene Kryställchen erhalten, deren Schmp. bei 321—322° lag. Die Krystalle lösten sich leicht mit enzianblauer Farbe in Ammoniak, Sodalösung und wässrigen Alkalien.

4,862 mg Sbst.: 14,195 mg CO_2; 1,52 mg H_2O
4,662 mg „ : 13,610 mg „ ; 1,49 mg „ *)
4,717 mg „ : 13,755 mg „ ; 1,55 mg „ *)

$C_{19}H_{10}O_3$ Ber.: C = 79,70 H = 3,52
Gef.: = 79,63 = 3,50
= 79,62 = 3,58
= 79,53 = 3,68.

Eine mit Hilfe von verd. Natronlauge hergestellte Lösung der Verbindung, welche enzianblaue Farbe besaß, wurde durch Zinkstaub entfärbt und gelb gefärbt. Nach dem Filtrieren und Schütteln unter Luftzutritt ging die Farbe über smaragdgrün wieder in blau über.

B) Spaltung der roten Verbindung von der Formel $C_{31}H_{16}O_3$ mit alkoholischer Kalilauge.

10 g feinstgepulverte rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ wurden in 300 ccm 10-proz. alkoholische Kalilauge, die auf dem Wasserbad

*) Nochmals je einmal aus Benzol umgelöst und eine Stunde bei 100° und anschließend 3½ Stunden bei 100°/30 mm getrocknet.

erwärmt wurde, eingetragen. Die Mischung nahm alsbald schokoladenbraune Farbe an und wurde schließlich braunschwarz. Nach einige Minuten dauerndem Sieden war die rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ fast vollständig verschwunden. Die erhaltene tiefdunkle Lösung wurde, um etwa ungelöste Teilchen der roten Verbindung zurückzuhalten, noch heiß durch eine Nutsche filtriert, das klare Filtrat mit 1000 ccm kaltem Wasser verdünnt, wobei Aufhellung eintrat, und die Lösung orangegelbe Farbe annahm. Auf Zusatz von 100 ccm konz. Salzsäure schied sich das Reaktionsprodukt in orangegelben Flocken ab. Die Fällung in flockiger, feiner Form gelang nur aus der vorher verdünnten Lösung. In konz. Lösung ballte sich auf Zusatz konz. Salzsäure das Reaktionsprodukt in schmieriger, käsiger Form zusammen. Nach gründlichem Auswaschen mit Wasser wurde zweimal hintereinander mit Sodalösung ausgekocht. Ungelöst blieben höchstens 2—2,5 g eines rötlichen Pulvers. Dieses wurde abgesaugt und das sodaalkalische Filtrat mit Salzsäure eben angesäuert. Es schieden sich gelbe Flocken ab, die abgesaugt und mit Wasser gründlich nachgewaschen und auf Ton getrocknet wurden. Schmp. 320—330°. Ausbeute: 8,40 g.

Zur Reindarstellung wurde das Rohprodukt mit Benzol übergossen und langsam wenig Methanol zugesetzt, bis gerade alles gelöst war. Beim langsamen Abdestillieren der Lösungsmittel schieden sich zunächst mattrote, schönausgebildete Kryställchen ab, die infolge vermehrter Abscheidung ein kräftiges Stoßen der Flüssigkeit zur Folge hatten und abgesaugt wurden. Ihre Menge betrug im Durchschnitt 3,5 g. Beim weiteren Einengen des Filtrates schieden sich gelbe Kryställchen ab, deren Menge durchschnittlich 1,3 g betrug.

Die roten und gelben Kryställchen schmolzen bei etwa 320°, und der Mischschmelzpunkt war ebenfalls der gleiche. Sie wurden in wenig Chloroform gelöst und die filtrierte Lösung mit Benzol verdünnt. Nach dem Verdampfen des Chloroforms wurden gelbe Nadeln oder Tafeln erhalten, deren Schmp. bei 343—344° lag.

Aus der Mutterlauge waren noch spröde, harzartige Produkte zu gewinnen, die in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich waren. Nach dem vollständigen Abdampfen des Lösungsmittels wurde ein sprödes Harz erhalten, das von Eisessig leicht und vollständig mit roter Farbe aufgenommen wurde. Die Eisessiglösung hatte nach längerer Zeit orangerote und gelbe Kryställchen abgesetzt, die zwischen 230—280° schmolzen. Nach häufigem Umlösen aus Chloroform-Benzol konnten aus ihnen Nädelchen erhalten werden, deren Schmp. ebenfalls bei 343—344° lag.

Sie lösten sich leicht in Aethanol, Methanol, Eisessig, Aceton, Essigester, schwerer in kaltem Benzol und Toluol. Von Natronlauge, Sodalösung und Ammoniakflüssigkeit wurden sie leicht mit

oranger Farbe aufgenommen und fielen aus diesen Lösungen nach Zusatz von Mineralsäuren wieder aus.

5,313 mg Sbst.: 15,415 mg CO_2; 1,94 mg H_2O
4,536 mg „ : 13,120 mg „ ; 1,60 mg „

$C_{31}H_{18}O_5$	Ber.:	C = 79,12	H = 3,86
$C_{31}H_{20}O_5$		= 78,79	= 4,27
	Gef.:	= 79,13	= 4,09
		= 78,88	= 3,95.

Der beim Auskochen mit Sodalösung nicht lösliche Anteil, der ein rötliches Pulver darstellte, wurde mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert und in Form rötlicher Blättchen erhalten, deren Schmp. zwischen 312—313,5° lag.

5,301 mg Sbst.: 15,885 mg CO_2; 1,92 mg H_2O
5,040 mg „ : 15,045 mg „ ; 1,81 mg „

$C_{31}H_{18}O_4$	Ber.:	C = 81,91	H = 3,99
	Gef.:	= 81,73	= 4,05
		= 81,41	= 4,02.

Bei kurzer Einwirkung von alkoholischer Kalilauge ging die Verbindung zwar vollkommen in Lösung, fiel aber beim sofortigen Ansäuern der Lösung mit Salzsäure unverändert wieder aus. Wurde die Lösung der Verbindung in alkoholischer Kalilauge 15 Minuten auf dem kochenden Wasserbad erwärmt und dann angesäuert, so wurden gelbbraune Flocken erhalten, die in Sodalösung vollkommen löslich waren und auf Zusatz von Salzsäure wieder ausfielen. Es gelang nicht, sie in krystalline Form zu bringen.

Wurden 0,5 g der Verbindung mit 100 ccm halbgesättigter Sodalösung 4 Stunden lang gekocht, so ging ein Teil in Lösung. Der Rückstand wog 0,28 g und schmolz bei 305—312°; er bestand also im wesentlichen aus der unveränderten Verbindung $C_{31}H_{18}O_4$ vom Schmp 312—313,5°. Das Filtrat schied auf Zusatz von Salzsäure gelbbraune Flocken ab (0,21 g), die sich bei 170° verfärbten und zwischen 220—305° schmolzen, also ein Gemisch verschiedener Verbindungen darstellte. Aus Benzol und Benzol-Methanol lieferte das Gemisch nur schmierige Flocken.

Beim Kochen einer Lösung von 0,5 g der Verbindung $C_{31}H_{18}O_4$ in 15 ccm Chinolin und 0,5 g Naturkupfer C und Aufarbeiten der Reaktionsmischung in der oben beschriebenen Weise (s. S. 27) wurde ein rotbrauner Rückstand erhalten, der aus Essigester neben orangefarbenen Flocken rote glänzende Kriställchen lieferte. Diese wurden von den Flocken durch Dekantieren mit heißem Aethanol getrennt und nochmals aus Essigester umkrystallisiert. Sie schmolzen dann bei 287—288,5°. Mischschmelzpunkt mit der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$: 287—288,5°. Die orangegelben Flocken schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Essigester-Methanol zwischen 335—355° sehr unscharf unter Schwarzfärbung.

Oxydation der Säure $C_{31}H_{20}O_5$ mit Chromsäureanhydrid in Eisessig.

Die Lösung von 7,5 g Chromsäure in 5 ccm Wasser und 90 ccm Eisessig wurde mit 0,5 g der Säure $C_{31}H_{20}O_5$ versetzt, die augenblicklich aufgenommen wurde. Beim Eingießen der Reaktionsflüssigkeit in 500 ccm kaltes Wasser schieden sich weiße Flocken ab, die nach Entfernung der überschüssigen Chromsäure mit Bisulfitlauge auf einer kleinen Nutsche gesammelt wurden. Ausbeute nach dem Trocknen auf Ton: 0,42 g. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester wurden kleine Nädelchen, zuweilen auch Kryställchen erhalten, die bei 335—336° schmolzen.

4,884 mg Sbst.:	13,245 mg CO_2;	1,50 mg H_2O	
5,095 mg „ :	13,820 mg „ ;	1,50 mg „	
5,102 mg „ :	13,915 mg „ ;	1,55 mg „	
$C_{31}H_{18}O_7$	Ber.: C = 74,08	H = 3,61	
	Gef.: = 73,96	= 3,44	
	= 73,98	= 3,30	
	= 74,38	= 3,40.	

Die Verbindung löst sich weder in Soda- noch Alkalilösung.

Dimethylester $C_{33}H_{24}O_5$ der Säure $C_{31}H_{20}O_5$ vom Schmp. 343—344°.

In die auf dem Wasserbad siedende Lösung von 1,0 g der Säure $C_{31}H_{20}O_5$ in 70 ccm Methanol wurde $1^1/_2$ Stunden lang trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Das heiße Filtrat schied beim Erkalten kleine orangegelbe Krystalle ab, deren Menge durch weiteres Einengen vermehrt werden konnte. Nach häufigem Umlösen aus heißem Methanol wurden Kryställchen erhalten, die bei 216° schmolzen und sich nicht mehr in Sodalösung und wässrigem Alkali lösten.

4,904 mg Sbst.:	14,180 mg CO_2;	1,99 mg H_2O	
5,091 mg „ :	14,735 mg „ ;	2,05 mg „	
$C_{33}H_{24}O_5$	Ber.: C = 79,17	H = 4,84	
$C_{32}H_{22}O_5$	„ : = 78,98	= 4,56	
	Gef.: = 78,86	= 4,54	
	= 78,94	= 4,51.	

Die Bestimmung der Methoxylgruppen nach Zeisel machte Schwierigkeiten, da der Ester infolge seiner geringen Löslichkeit und seines hohen Schmelzpunktes von der Jodwasserstoffsäure nur unvollkommen angegriffen wurde. Es blieb im Zersetzungskolben ein Gemisch der bei 343—344° schmelzenden Säure und des Esters zurück, dem die Säure mit Sodalösung entzogen werden konnte.

Aus diesem Grunde wurde die Methoxylbestimmung in Gegenwart von Phenol nach den Angaben von F. Weishut[13]) durch-

geführt, und es wurde ein Wert erhalten, der annähernd auf zwei Methoxylgruppen stimmte.

0,159 g Sbst.: 0,0166 g AgJ (ohne Phenol!)
0,1518 g „ : 0,1284 g AgJ (mit Phenol!)*)

$C_{32}H_{22}O_5$	Ber.:	$-OCH_3 = 6{,}38$
$C_{33}H_{24}O_5$	„ :	$= 12{,}41$
	Gef.:	$= 1{,}38$
		$= 11{,}18.$

5,6-Bis-(phenyl)-chrysofluorenon.

200 mg der Säure $C_{31}H_{20}O_5$ vom Schmp. 343—344° wurden in 15 ccm Chinolin gelöst und nach Zusatz von 1,0 g Naturkupfer C zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionsflüssigkeit färbte sich allmählich grünlich-braun. Nach 2-stündigem Sieden wurde die Reaktion abgebrochen, die abgekühlte Reaktionsflüssigkeit mit Aether verdünnt und das Kupfer abfiltriert. Kolben und Filter wurden sorgfältig mit Aether nachgewaschen und das in einen Scheidetrichter übergeführte Filtrat mit 25-proz. Salzsäure angesäuert. Hierauf wurde solange mit Aether ausgeschüttelt, bis der Aether farblos war. Die erhaltenen Aetherauszüge wurden zunächst mit Wasser und hierauf mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, um unverändertes Ausgangsmaterial zu entfernen. Nach anschließendem mehrmaligem Waschen der Aetherlösung mit Wasser, wurde mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und der Aether abdestilliert. Es hinterblieb ein orangeroter krystalliner Rückstand.

Zur Reindarstellung wurde derselbe mit ganz wenig Essigester aufgenommen, in welchem sich die Kryställchen sehr leicht lösten. Die filtrierte Lösung schied auf Zusatz von Methanol das 5,6-Bis-(phenyl)-chrysofluorenon in feinen, seideglänzenden, orangefarbenen Nadeln ab, die nach einigen Minuten abgesaugt und mit kaltem Methanol nachgewaschen wurden. Ihr Schmp. lag zwischen 244—248°. Nach nochmaligem Umlösen aus wenig Essigester unter Zusatz von Methanol schmolzen dieselben scharf zwischen 247,5—248,5°.

Die Ausbeute an 5,6-Bis-(phenyl)-chrysofluorenon erreichte bis 92% der Theorie.

5,302 mg Sbst.: 17,710 mg CO_2; 2,28 mg H_2O
4,393 mg „ : 14,665 mg „ ; 1,90 mg „

$C_{29}H_{18}O$	Ber.:	C = 91,07	H = 4,75
	Gef.:	= 91,10	= 4,81
		= 91,04	= 4,84.

*) Die Substanz wurde in 3,0 g geschmolzenem Phenol gelöst und zur Zersetzung 15 ccm Jodwasserstoffsäure (1,7) zugesetzt.

Alkalischmelze des 5,6-Bis-(phenyl)-chrysofluorenons von der Formel $C_{29}H_{18}O$.

20,0 g Kaliumhydroxyd wurden in einem kleinen Nickeltiegel, der in ein Metallbad eintauchte, mit 2 ccm Wasser übergossen und durch Erhitzen zum Schmelzen gebracht. In die 320—330° heiße Schmelze wurden langsam und in kleinen Portionen unter fortwährendem Umrühren 300 mg Substanz eingetragen und vor jeder neuen Zugabe gewartet, bis die zuvor zugesetzte Menge aufgenommen war. Nach etwa 30 Minuten war die Reaktion beendet, wobei stets ein kleiner Teil in öliger Form auf der Schmelze schwamm. Der ölartige Anteil bildete nach dem Abkühlen ein sprödes Harz. Die Schmelze wurde alsdann in heißem Wasser gelöst, wobei auch das oben erwähnte spröde Harz in Lösung ging. Die Lösung wurde zur Entfernung mechanischer Verunreinigungen noch heiß filtriert und ebenfalls noch heiß mit konz. Salzsäure angesäuert. Es schieden sich grau-weiße Flocken ab, die nach einiger Zeit abgesaugt und mit Wasser gründlich nachgewaschen wurden. Diese wogen nach dem Trocknen 0,3 g, waren bräunlich-grau gefärbt und lösten sich ohne Rückstand in heißer Natriumkarbonatlösung. Das Rohprodukt wurde in Aethanol gelöst und zur Entfärbung mit Tierkohle einige Zeit unter Rückfluß gekocht. Das jetzt vollkommen farblose Filtrat wurde noch heiß mit heißem Wasser bis zur milchigen Trübung versetzt und ließ nach einmaligem Aufkochen farblose, glänzende, krystalline Blättchen fallen, die unter dem Mikroskop federartige Struktur zeigten.

Dieselben schmolzen unscharf bei 238—243°. Auch nach häufigem Umkrystallisieren gelang es nicht, einen konstanten Schmp. zu erhalten.

4,024 mg Sbst.: 12,845 mg CO_2; 1,75 mg H_2O

$C_{29}H_{20}O_2$ Ber.: C = 86,96 H = 5,04
Gef.: = 87,06 = 4,87.

Von W. Schlenk und E. Bergmann[12]) wurde die 1,2,3-Triphenyl-naphthalin-4-carbonsäure beschrieben. Sie soll bei 258° schmelzen. Demnach dürfte in der aus 5,6-Bis-(phenyl)-chrysofluorenon erhaltenen Carbonsäure ein Gemisch zweier isomerer Verbindungen vorliegen, worauf schon im allgemeinen Teil S. 15 hingewiesen wurde. Die Analyse des Gemisches stimmte natürlich auf eine Triphenyl-naphthalincarbonsäure.

1,2,3-Triphenyl-naphthalin.

Die Lösung von 250 mg der bei der Alkalischmelze des 5,6-Bis-(phenyl)-chrysofluorenons erhaltenen Säure in 10 ccm Chinolin wurde nach Zusatz von 0,5 g Naturkupfer C 30 Minuten unter Rückfluß gekocht. Die mit Aether verdünnte Flüssigkeit wurde filtriert,

das Filtrat mit Salzsäure übersättigt und dreimal ausgeaethert. Der Aetherauszug wurde nacheinander mit verdünnter Natronlauge, Wasser, Salzsäure und Wasser gewaschen, dann mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und vom Aether befreit. Es hinterblieben 250 mg eines dicken, zähflüssigen, braunen Rückstandes. Dieser wurde mit verdünnter Salzsäure übergossen und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es ging eine geringe Menge eines rötlichbraunen Oeles über, das nicht näher untersucht wurde. Die im Destillierkolben zurückgebliebene gelbliche, feste Masse wurde abgesaugt. Sie wog nach dem Trocknen 160 mg und lieferte beim Umkrystallisieren aus Aethanol farblose, feine Nädelchen vom Schmp. 148—151° und nach mehrmaligem Umlösen aus Aethanol schneeweiße Nädelchen vom Schmp. 152—153,5°.

Der Mischschmp. mit dem nach den Angaben von W. Schlenk u. E. Bergmann[12]) dargestellten 1,2,3-Triphenyl-naphthalin lag bei 152,5—154°.

5,410 mg Sbst.: 18,71 mg CO_2; 2,82 mg H_2O

$C_{28}H_{20}$ Ber.: C = 94,34 H = 5,66

Gef.: = 94,32 = 5,83.

Darstellung von 1,2,3-Triphenyl-naphthalin nach W. Schlenk und E. Bergmann[12]).

1. Benzildihydrazon.

Die heiße Lösung von 35,0 g durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Aethanol gereinigtem Benzil in 100 ccm n-Propylalkohol wurde mit 20 g Hydrazinhydrat versetzt, und die Mischung 60 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Sie erstarrte nach dem Abkühlen zu einem festen Krystallbrei von feinen Nadeln, welche abgesaugt wurden und nach dem Nachwaschen mit n-Propylalkohol ganz schwach gelb gefärbt waren. Nach nochmaligem Umlösen aus n-Propylalkohol waren die Nadeln vollkommen farblos und zeigten den Schmp. 152°.

2. Tolan aus Benzildihydrazon.

34,0 g Benzildihydrazon wurden in einem Rundkolben mit 146 ccm Benzol übergossen und der Rundkolben selbst mit einem Anschütz-Aufsatz verbunden, dessen seitlicher Schenkel einen Rückflußkühler trug. Nach kurzem und schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad wurden insgesamt 80,0 g gelbes Quecksilberoxyd in kleinen Portionen durch den senkrechten Schenkel des Anschütz-Aufsatzes eingetragen. Bei jedem Zusatz setzte unter lebhaftem Aufsieden heftige Reaktion ein. Nachdem die letzten Anteile des Quecksilberoxyds eingetragen worden waren, wurde noch einige

Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und die Benzollösung von dem entstandenem Quecksilberschlamm abgegossen. Nach dem Trocknen mit entwässertem Calciumchlorid wurde das Benzol abdestilliert. Das Tolan blieb als bräunlich gefärbter Rückstand zurück, der durch Vakuumdestillation gereinigt wurde. Das Tolan ging unter 15 mm bei 165° als gelbliches Oel über und erstarrte nach dem Abkühlen zu einer schwach gelblichen, fast farblosen krystallinen Masse. Schmp. 58—60°.

3. Addition von Lithium an Tolan und Alkoholyse des Lithiumadditionsproduktes[25]).

a) Beschreibung der Apparatur zur Reinigung und Trocknung des Stickstoffs.

Bombenstickstoff wurde zunächst zur Kontrolle der Strömungsgeschwindigkeit durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure geleitet und passierte nacheinander eine mit Pyrogallol-Lösung (bereitet durch Lösen von 50 g Pyrogallol in 100 g 30-proz. Kalilauge) beschickte Schraubenwaschflasche, dann ein längeres U-Rohr mit erbsengroßem Calciumchlorid, eine Schraubenwaschflasche mit konz. Schwefelsäure und schließlich ein mit hirsekorngroßem Calciumchlorid gefülltes größeres U-Rohr. Die Beseitigung der letzten Sauerstoffspuren wurde dadurch erreicht, daß der Stickstoffstrom durch eine Makroverbrennungsröhre über glühendes, zuvor im Wasserstoffstrom reduziertes, drahtförmiges Kupfer geleitet wurde. Die letzten Spuren von Feuchtigkeit wurden derart zurückgehalten, daß der Gasstrom schließlich durch drei hintereinandergeschaltete Trockentürme geleitet wurde, von denen der erste mit Natronkalk, der zweite mit Calciumchlorid und der letzte mit auf lose Glaswolle gestreutem Phosphorpentoxyd gefüllt war.

b) Einbringen der Substanz in die Ampulle und Lithiumaddition.

Anwendung fand eine nach den Angaben von W. Schlenk[25]) hergestellte Ampulle von 250 ccm Fassungsvermögen. Dieselbe wurde zunächst sorgfältig gereinigt und getrocknet, hierauf an den letzten, mit Phosphorpentoxyd gefüllten, Trockenturm angeschaltet und drei Stunden lang trockner und sauerstoffreier Stickstoff hindurchgeleitet. Nach der angegebenen Zeit wurde durch einen Trichter mit langem Auslaufrohr eine Lösung von 5,0 g Tolan in 125 ccm mit Natrium getrocknetem Aether in die Ampulle eingebracht, und sodann 1,0 g Lithium in kleinen Schnitzeln*) zugesetzt.

25) Arbeitsmethodik: s. Houben-Weyl, Methoden der organ. Chemie Bd. IV.

*) Die Lithiumschnitzel wurden durch Hämmern von Lithiumwürfeln und Zerschneiden der so erhaltenen dünnen Bleche bereitet.

Die Ampulle wurde hierauf durch eine Kältemischung (Eis-Kochsalz) gut gekühlt, und die beiden Schenkel rasch zugeschmolzen. Das Reaktionsgemisch wurde alsdann auf der Maschine lebhaft geschüttelt. Bereits nach 2 Stunden begann die Reaktion einzusetzen, indem zunächst einzelne Lithiumteilchen und von diesen ausgehend die ganze Flüssigkeit braune Farbe annahm. Nach ganz kurzer Zeit war der Inhalt der Ampulle dunkelbraun gefärbt. Nach 5 Tagen wurde die Reaktion abgebrochen. Die tiefbraun gefärbte Reaktionsflüssigkeit wurde nach dem Oeffnen der Ampulle sofort durch eine Nutsche ohne Filter (um unverbrauchtes Lithium zurückzuhalten) in 100 ccm Aethanol eingegossen, wobei sofortige Entfärbung erfolgte. Der Aether und größte Teil des Alkohols wurden hierauf sofort abdestilliert. Beim Kühlen des Kolbens durch fließendes Wasser erstarrte der Inhalt breiartig. Er wurde abgesaugt. Nach dem Waschen mit Methanol wurde ein aus feinen Nädelchen bestehender fast farbloser Rückstand erhalten, der 3 g wog und dessen Schmp. bei 148—150° lag. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Petroleumbenzin (Sdp. 50—60°) wurde das von W. Schlenk u. E. Bergmann[12]) beschriebene 1,2,3-Triphenyl-naphthalin in feinen, langen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 153—154° erhalten, für das W. Schlenk u. E. Bergmann einen Schmp. von 151° gefunden hatten.

III. Teil.

4-Nitro-diphenyl[17]).

90 g Diphenyl wurden in 360 g Eisessig heiß gelöst, und die 60° warme Lösung langsam und in kleinen Anteilen mit einem Gemisch von 288 g rauchender Salpetersäure und 288 g Eisessig versetzt. Das sich selbst erwärmende Gemisch wurde sich selbst überlassen und schied über Nacht reichlich Nadeln von 4-Nitro-diphenyl ab, sodaß der ganze Kolbeninhalt breiartig erstarrte. Das auskrystallisierte 4-Nitro-diphenyl wurde hierauf abgesaugt, mit 30—40-proz. Methanol ausgewaschen und bildete nach dem Trocknen auf dem Wasserbad schöne, strohgelbe Nadeln, die für die Weiterverarbeitung genügend rein waren und nicht mehr umkrystallisiert wurden. Das Filtrat wurde langsam und in kleinen Portionen mit Wasser versetzt und schied abermals Nädelchen von 4-Nitro-diphenyl aus. Von diesen wurde abfiltriert und das Filtrat nochmals mit Wasser versetzt, worauf erneut eine Abscheidung kleiner Nädelchen von 4-Nitro-diphenyl erfolgte. Die durch Wasser hervorgerufenen Abscheidungen wurden ebenfalls mit verdünntem Methanol gewaschen und anschließend aus Aethanol oder Isopropanol umkrystallisiert. Schmp. 115—116°. (G. Friebel u. B. Rassow: Schmp. 113°).

Reduktion von 4-Nitro-diphenyl zu 4-Amino-diphenyl mit Natriumsulfhydrat[18]).

a) Herstellung der Natriumsulfhydratlösung:

20 g reines Natriumhydroxyd wurden in 85 ccm Wasser gelöst, und die erhaltene Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die wirkliche Sättigung ist daran zu erkennen, daß die Lösung schwach grünlich gefärbt ist und starken Schwefelwasserstoffgeruch besitzt.

b) Reduktion.

Eine unter Rückfluß auf dem Wasserbad siedende Lösung von 50 g 4-Nitro-diphenyl in 450 ccm Aethanol wurde im Verlaufe von 5—10 Minuten mit der mit 85 ccm Aethanol verdünnten Natriumsulfhydratlösung durch den Kühler versetzt und die Sulfhydratlösung mit 15 ccm Aethanol nachgespült. Nach Zugabe der ersten Anteile der Sulfhydratlösung färbte sich die Lösung sofort dunkel unter gleichzeitiger Trübung, die jedoch nach einigen Minuten wieder verschwand. Nach jedesmaligem Zusatz war die gleiche Erscheinung zu beobachten. Nachdem die gesamte Natriumsulfhydratlösung zugefügt worden war, wurde noch 5 Stunden im Sieden gehalten, und hiernach der Alkohol abdestilliert. Beim Abkühlen erstarrte der Kolbeninhalt zu einer festen Masse. Diese wurde scharf abgesaugt, zur Entfernung des entstandenen Natriumthiosulfats mit kochend heißem Wasser digeriert, nach dem Abkühlen abgesaugt, nochmals mit Wasser gründlich nachgewaschen und auf Ton getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene 4-Amino-diphenyl stellte ein gelblichweißes, lockeres Pulver dar und wog 41,7 g. Nach dem Umkrystallisieren zeigte das 4-Amino-diphenyl den Schmelzpunkt von 48—49°.

Durch Lösen in heißer verdünnter Salzsäure wurde das rohe 4-Amino-diphenyl in das salzsaure Salz übergeführt, das sich nach dem Filtrieren und Abkühlen in weißen, glänzenden Blättchen abschied.

4-Jod-diphenyl[19]).

Die aus 20 g 4-Amino-diphenyl-chlorhydrat mit 100 ccm 10-proz. Salzsäure und 6,72 g Natriumnitrit erhaltene Diazoniumsalzlösung wurde in eine konz. Lösung von 40 g Kaliumjodid langsam und unter Rühren eingetragen. Es entstand eine rotbraune, voluminöse Fällung, die nach fünfstündigem Stehen noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt wurde, wobei Aufhellung erfolgte. Hierauf wurde abgesaugt, gründlich mit Natriumbisulfitlauge und anschließend mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Eisessig umkrystallisiert. Zur vollkommenen Reinigung wurde das so erhaltene 4-Jod-diphenyl nach scharfem Trocknen im Vakuum

unter Anwendung eines Schwertkolbens destilliert. Es ging unter 28 mm bei 207° über und erstarrte nach dem Erkalten zu einer schwach gelb gefärbten krystallinen Masse. Der Schmp. des auf diese Weise erhaltenen 4-Jod-diphenyls lag bei 113°. (W. Schlenk[19]): Schmp. 113°).

9,12-Bis-(4-diphenyl)-diphensuccindan-diol-(9,12).

1,2 g Magnesiumspäne wurden nach A. Baeyer[26]) mit Jod aktiviert, hierauf mit 30 ccm Grignard-Aether übergossen und alsdann 12 g 4-Jod-diphenyl hinzugefügt. Innerhalb kurzer Zeit setzte die Reaktion ein, die nach etwa einer halben Stunde abflaute und durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbad in Gang gehalten werden mußte. Nach 6-stündigem Sieden wurde die Flüssigkeit mit 50 ccm Benzol verdünnt und hierauf mit einer Lösung von 4 g Diphensuccindan-dion-(9,12) in 50 ccm trocknem Benzol in kleinen Anteilen versetzt. Bei jedem Zusatz der Diphensuccindan-dion-(9,12)-lösung entstand eine starke, orangegelbe Fällung, die zunächst durch kräftiges Umschütteln wieder in Lösung gebracht werden konnte, und erst nach Zusatz der letzten Anteile von Diphensuccindan-dion-(9,12) bestehen blieb. Die Reaktionsflüssigkeit wurde noch 5 Stunden auf dem Wasserbad im Sieden gehalten und hierauf nach dem Abkühlen mit Eisstückchen und Ammoniumchlorid zersetzt. Nach dem Trennen im Scheidetrichter wurde die Aether-Benzollösung nacheinander mit ganz verdünnter Schwefelsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen und hierauf filtriert. Der Filterrückstand wurde zunächst aus heißem Nitrobenzol und dann aus heißem Benzol umkrystallisiert. Er lieferte das bei 312—313° schmelzende Quater-phenyl[20]).

Das aetherisch-benzolische Filtrat wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und alsdann vom Aether und Benzol durch Destillation befreit. Es hinterblieb ein krystalliner, zum Teil öliger Rückstand, der nach dem Verrühren mit einigen Tropfen Aethanol fest und krystallin wurde und nach dem Aufschwämmen mit etwa 50 ccm kaltem Aethanol abgesaugt werden konnte. Nach dem Nachwaschen mit Aethanol und Trocknen betrug die Menge der erhaltenen Substanz 5,5 g. Das Filtrat schied nach dem Abdestillieren des Alkohols einen dunkelrotbraunen Niederschlag aus, dessen Menge 1,0 g betrug.

Zur Isolierung des 9,12-Bis-(4-diphenyl)-diphensuccindan-diols-(9,12) wurden die erhaltenen 5,5 g Substanz mit Aethanol ausgekocht und die aus dem alkoholischen Filtrat abgeschiedenen Anteile erst aus Essigester und dann mehrmals aus Benzol-Alkohol umkrystalli-

26) B. 38, 2759 (1905).

siert. Hierbei wurden schwach gelblich gefärbte Kryställchen erhalten, die bei 249—250° schmolzen.

4,819 mg Sbst.: 15,745 mg CO_2; 2,44 mg H_2O
$C_{40}H_{30}O_2$ Ber.: C = 88,52 H = 5,58
Gef.: = 89,11 = 5,67

Das 9,12-Bis-(4-diphenyl)-diphensuccindan-diol-(9,12) löste sich in siedendem Alkohol und Essigester. Beim Kochen mit Eisessig spaltete es unter Braunfärbung (Bildung von 9,12-Bis-(4-diphenyl)-diphensuccindadien-(9,11)) Wasser ab.

Sowohl bei der Isolierung des 9,12-Bis-(4-diphenyl)-diphensuccindan-diols-(9,12) durch Auskochen mit Aethanol, wie beim Umkrystallisieren aus Essigester und dem Benzol-Alkohol-Gemisch, entstanden dunkelbraun gefärbte Fällungen, die sich teilweise auch schmierig abschieden und in Aether löslich waren. Diese, sowie die nach dem Umkrystallisieren aus den Mutterlaugen durch Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltenen Rückstände, wurden zur Ueberführung in 9,12-Bis-(4-diphenyl)-diphensuccindadien-(9,11) mit Eisessig übergossen und unter Zusatz von konz. Ameisensäure 3 Stunden unter Rückfluß im Sieden gehalten. Schon beim Erhitzen mit Eisessig allein trat dunklere Färbung ein, die nach dem Zufügen der Ameisensäure verstärkt wurde. Nach ganz kurzer Zeit erfolgte eine reichliche Abscheidung eines rotbraunen Niederschlages, der noch heiß abgesaugt und mehrmals mit Aethanol ausgekocht wurde, um unverändertes Diphensuccindan-dion-(9,12) bezw. 4-Joddiphenyl zu entfernen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Brombenzol wurden bronzeglänzende, braune Nädelchen erhalten, deren Schmp. bei 367—368° lag.

9,12-Bis-(4-diphenyl)-diphensuccindadien-(9,11).

0,2 g 9,12-Bis-(4-diphenyl)-diphensuccindan-diol-(9,12) wurden mit 20 ccm Eisessig erwärmt. Die Mischung nahm sofort dunklere Farbe an, die bald in braun unter Abscheidung brauner Flocken überging. Nach Zusatz von 10 ccm 90-proz. Ameisensäure wurde die Reaktionsflüssigkeit 5 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei ein kräftiges Stoßen der Flüssigkeit auftrat. Hierauf wurde noch heiß abgesaugt und der Filterrückstand mit heißem Alkohol nachgewaschen. Nach mehrmaligem Auskochen mit Alkohol wurde aus Brombenzol umkrystallisiert, wobei feine, bronzeglänzende, braune Nadeln erhalten wurden, die bei 367—368° schmolzen.

4,752 mg Sbst.: 16,375 mg CO_2; 2,26 mg H_2O
5,349 mg „ : 18,445 mg „ ; 2,54 mg „
$C_{40}H_{26}$ Ber.: C = 94,82 H = 5,18
Gef.: = 93,98 = 5,32
= 94,05 = 5,31.

Das 9,12-Bis-(4-diphenyl)-diphensuccindadien-(9,11) ist in den üblichen organ. Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Verhältnismäßig leicht löst es sich in siedendem Brombenzol.

Oxydation von 9,12-Bis-(4-diphenyl)-diphensuccindadien-(9,11) zu 2,2′-Bis-(4-phenyl-benzoyl)-benzil.

Die Aufschwämmung von 1,0 g feingepulvertem 9,12-Bis-(4-diphenyl)-diphensuccindadien-(9,11) in 20 ccm Eisessig wurde mit der Lösung von 1,15 g Chromsäureanhydrid in wenig Wasser versetzt und die Mischung bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Nach ungefähr 6 Wochen hatten sich einige kleine Kryställchen abgesetzt. Nach 75 Tagen wurden noch unveränderter Kohlenwasserstoff und die entstandenen gelben Krystalle abgesaugt und nacheinander mit verd. Schwefelsäure und mit verd. Sodalösung ausgekocht. Das beim Auskochen mit Sodalösung erhaltene Filtrat schied auf Zusatz von rauchender Salzsäure einen weißen Niederschlag aus. Der aus unverändertem 9,12-Bis-(4-diphenyl)-diphensuccindadien-(9,11) und 2,2′-Bis-(4-phenyl-benzoyl)-benzil bestehende Rückstand wurde mit Aethanol ausgekocht und hierauf 15 Minuten lang mit 50 ccm Eisessig unter Rückfluß im Sieden gehalten. Das heiße gelbe Filtrat schied beim Abkühlen gelbe Krystalle ab. Durch Auskochen des Filterrückstandes mit 30 ccm frischem Eisessig gelang es, den Rest des 2,2′-Bis-(4-phenyl-benzoyl)-benzils herauszulösen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig wurden rein gelbe Nadeln vom Schmp. 235° erhalten.

4,744 mg Sbst.: 14,595 mg CO_2; 1,92 mg H_2O

$C_{40}H_{26}O_4$ Ber.: C = 84,18 H = 4,60

Gef.: = 83,91 = 4,53.

Der beim Auskochen mit Sodalösung durch Fällen mit Salzsäure erhaltene weiße Niederschlag wurde mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert. Die erhaltenen Nädelchen von 2-(4-Phenyl-benzoyl)-benzoesäure schmolzen bei 230—231°[27]).

Oxydation von 9,12-Bis-(4-diphenyl)-diphensuccindadien-(9,11) zu 2-(4-Phenyl-benzoyl)-benzoesäure.

Die Aufschlämmung von 1,25 g feingepulvertem 9,12-Bis-(4-diphenyl)-diphensuccindadien-(9,11) in 50 ccm Eisessig wurde mit einer Lösung von 5,0 g Chromsäureanhydrid in wenig Wasser versetzt, und die Mischung 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die heiße Reaktionsflüssigkeit wurde filtriert, und das Filtrat zur Entfernung überschüssiger Chromsäure mit Natriumbisulfitlauge versetzt. Der nach dem Abdestillieren des größten Teiles des Eis-

27) S. Fußnote 21 und 22.

essigs im Vakuum verbliebene Rückstand wurde mit Wasser und rauchender Salzsäure versetzt. Die entstandene 2-(4-Phenyl-benzoyl)-benzoesäure schied sich in weißlichen Flocken ab, die durch Chrom-III-salz schwach grün gefärbt waren. Dem Filtrat konnte durch Ausaethern noch etwas 2-(4-Phenyl-benzoyl)-benzoesäure entzogen werden. Die rohe Säure wurde mit verd. Sodalösung übergossen und erwärmt, wobei sie bis auf einen verschwindend kleinen Rest in Lösung ging. Nach dem Filtrieren wurde abermals mit rauchender Salzsäure gefällt, nach einigem Stehenlassen abgesaugt und nach dem Trocknen auf Ton mehrere Male aus Eisessig umkrystallisiert. Die so erhaltene 2-(4-Phenyl-benzoyl)-benzoesäure schmolz bei 230—231°[27]).

5,325 mg Sbst.: 15,45 mg CO_2; 2,25 mg H_2O

$C_{20}H_{14}O_3$ Ber.: C = 79,44 H = 4,67

Gef.: = 79,13 = 4,73.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. K. Brand im hiesigen pharmazeutisch-chemischen Institut ausgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. Brand, sage ich für die reichen Lehren und die jederzeit in liebenswürdiger Weise gewährte Unterstützung meiner Arbeiten meinen ergebensten Dank.

Lebenslauf.

Am 1. Juli 1910 wurde ich, Hans Werner Stephan, als Sohn des im Jahre 1927 verstorbenen Ingenieurs Paul Stephan in Schwientochlowitz (Oberschl.) geboren. Ich besitze die deutsche Staatsangehörigkeit und bin evangelischer Konfession.

Von Ostern 1917 bis Ostern 1920 besuchte ich die Vorschule des Gymnasiums zu Hindenburg (Oberschl.) und anschließend das hum. Gymnasium daselbst, das ich Ostern 1931 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Nach zweijähriger Praktikantenzeit in der Adler-Apotheke zu Beuthen (Oberschl.) bestand ich am 22. März 1933 die pharmazeutische Vorprüfung in Oppeln (Oberschl.) und arbeitete vom 1. April 1933 bis 30. September 1933 in der gleichen Apotheke als vorexaminierter Assistent.

Vom Winterhalbjahr 1933/34 bis zum Sommerhalbjahr 1935 studierte ich an der Universität Marburg/Lahn Pharmazie, legte am 2. Oktober 1935 die pharmazeutische Staatsprüfung ab, und setzte anschließend das Chemiestudium fort.

Vom 1. April 1936 bis 30. April 1936 war ich mit der Verwaltung einer pl. Assistentenstelle am pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn beauftragt und bin seit dem 1. Mai 1936 als Assistent daselbst tätig.

Meine akademischen Lehrer waren:

Brand, Claussen, Geßner, Grüneisen, Mannhardt, Nordhausen, Schmidt-Schleicher, Schollmeyer, Strecker, Thiel.

Ihnen allen bin ich zu großem Danke verpflichtet.